目　　录

第一章 量子力学的基本概念

1-1 量子力学中的几率

大约从二十世纪初开始，实验物理学积累了大量引人注目的种种奇怪现象，这些表明经典物理学已不够用了.为新现象寻找理论结构的工作一开始就引起了混乱，即光和电子有时表现得象波，有时又象粒子. 在 1926 年至 1927 年间，这种表观矛盾由称为量子力学的理论圆满地解决了. 该新理论表明，有些实验的精确结果根本不可预言，在这些情况下，我们只好满足于计算出各种结果的几率；但更为重要的发现是，量子力学的几率叠加定律在本性上不同于拉普拉斯经典几率理论的叠加定律. 当实验所涉及的对象的尺寸增大时，物理世界的量子力学定律与拉普拉斯定律十分相近. 因此，惯用的几率定律用来分析轮盘赌令人十分满意，但它却不能分析单个电子或光子的行为.

一个假想的实验 几率的概念在量子力学中并无改变. 当我们说一个实验的某一结果的几率为 p 时，我们是就传统意义讲的，即如果这个实验重复多次，那么我们可以期望得到这一结果的次数占实验总次数的比例大致为 p. 我们不再更详细地分析和定义几率概念了，因为它与经典统计力学中所用的概念是一致的.

所要改变的，并且从根本上要改变的是量子力学计算几率的方法. 在处理原子尺度的对象时，这种改变的效果最大. 为此，我们将描述单个电子在某些假想的实验中可以预期的结果来说明量子力学定律.

一个假想的实验如图 1-1 所示． A处有个电子源 S． S处的所有电子以相同的能量向各个方向射出，撞击在屏 B 上．屏 B 上有 1 和 2 两个孔，电子可以通过它们．最后，在 B 之后的屏 C 处放置一台电子探测器，该探测器可放在距屏中心为任意距离的 x 处．

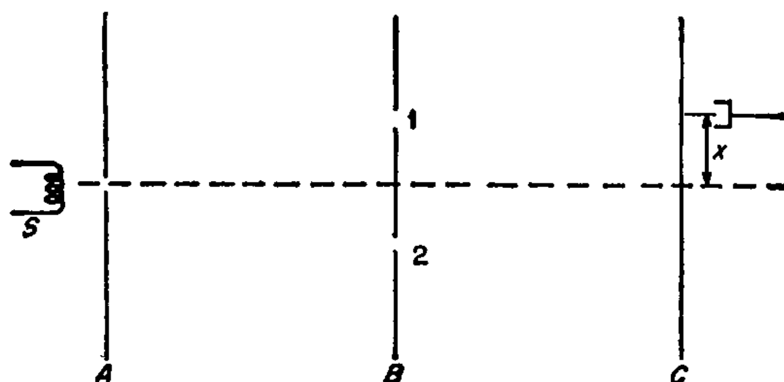


图 1-1　实验装置．A处射出的电子前进到屏 C 处的探测器，其间插入一个带有两个孔的屏 B．对于到达的每一个电子，探测器记录下一个计数；当探测器距屏的中心为 x 时，测量电子到达的比例，并以 x 进行标定，如图 1-2 所示

如果探测器极其灵敏(如盖革计数器)，将会发现，到达 x 的电流不是连续的，而是相当于一阵粒子雨．若源 S 的强度很弱，探测器会记录下代表个别粒子到达的一些脉冲，脉冲间的时间间隔中没有粒子到达．正因为这个原因，我们说电子是粒子．如果将几个探测器同时分布在屏 C 上，并且源 S 很弱，那么只有一个探测器响应，片刻后，另一探测器才会记下另一个电子的到达，如此继续下去．探测器决不会有半个响应，也就是，或者一个完整的电子到达，或者什么也没有．并且两个探测器也决不会同时响应 (除非电子源在探测器的分辨时间内恰好射出两个电子，而进一步削弱源强，可降低这种巧合的几率)．换句话说，图 1-1 中的探测器记下单个微粒从源 S 经屏 B 上的孔再到达 x 点的经历．

这个特殊的实验从未有人这样做过． 在下面的论述中，

我们根据一些定律来阐述所得的结论，这些定律适用于人们已经做过的每个这种类型的实验. 人们曾用一些实验直接来说明这里将要作出的结论，但这些实验一般较为复杂. 出于教学的原因，我们最好选择原理最简单的实验，而不考虑实际做这些实验的种种困难.

顺便说一句，如果愿意，在这实验中用光代替电子亦可说明同样的论点. 源 S 可以是一束单色光，灵敏探测器则为一个光电盒或最好是一个光电倍增管，它们记录下的每一个脉冲都代表单个光子的到达.

我们所要做的是，对不同位置 x 处的探测器，测量每秒钟脉冲的平均数，换句话说，要把实验上确定电子从 S 到达 x 的相对几率 P 作为 x 的函数.

几率 P 作为 x 函数的图象是一复杂的曲线，定性地画在图 1-2(a) 中. 它有几个极大值和极小值，屏中心附近的一些地方几乎没有电子到达. 发现控制这条曲线结构的定律是个物理问题.

首先我们可假定(因为电子表现为粒子):

I. 从 S 到 x 的每个电子必须或者经过孔 1 或者经过孔 2. 作为 I 的推论，我们期望有

II. 到达 x 的几率应是两部分之和，即通过孔 1 到达 x 的几率 P_1 加上通过孔 2 到达 x 的几率 P_2.

我们可以用直接的实验来判断这一点是否对. 每个组分的几率是易于测定的. 只要遮住孔 2，让电子只从孔 1 通过，就得到电子通过孔 1 到达 x 的几率 P_1，这个结果由图 1-2(b) 给出. 同样，遮住孔 1，我们得到通过孔 2 到达 x 的几率 P_2 [图 1-2 (c)].

它们的和 [图 1-2 (d)] 与曲线 (a) 显然不一致. 因此，实验明确表明，$P \neq P_1 + P_2$，或者说，II 是错误的.

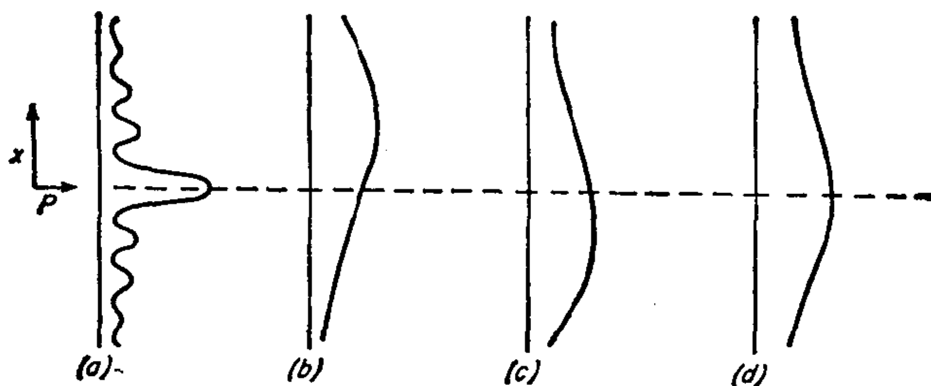


图 1-2　实验结果．电子到达 x 的几率是相对探测器位置 x 画出的．图 1-1 的实验结果画在 (a)；若仅 1 孔开启，则电子仅能通过孔 1，其结果为 (b)；若仅孔 2 开启，则为 (c)．如果我们设想每个电子恰好通过这个孔或那个孔，则当两孔都开启时，预期应得到曲线 (d) = (b) + (c)．这与实际所得的曲线 (a) 完全不同

几率幅　　两孔都开启时，电子到达 x 的几率并不是单独开启孔 1 的几率与单独开启孔 2 的几率之和．

实际上，复杂曲线 $P(x)$ 是我们熟悉的，因为它恰好是发自 S 的波穿过两个孔撞击在屏 C 上(图 1-3) 所得到的干涉图形的强度分布．表达波幅的最简单的办法是用复数．定义 $P(x)$ 是某一复量 $\phi(x)$ 的绝对值平方 (如果考虑电子自旋，该复量为超复量)，而 $\phi(x)$ 为到达 x 的几率幅，我们就能够从数学上阐述 $P(x)$ 的正确规律．并且 $\phi(x)$ 是两个贡献之和：ϕ_1 (通过孔 1 到达的几率幅)加 ϕ_2 (通过孔 2 到达的几率幅)．也就是说，

III. 存在复数 ϕ_1、ϕ_2，使得

$$P = |\phi|^2, \tag{1-1}$$

$$\phi = \phi_1 + \phi_2, \tag{1-2}$$

$$P_1 = |\phi_1|^2, \qquad P_2 = |\phi_2|^2. \tag{1-3}$$

在以后的章节里，我们将详细讨论 ϕ_1 和 ϕ_2 的实际计算．这里我们仅设 ϕ_1 是可以计算的，它表示波从源通过孔 1 再传

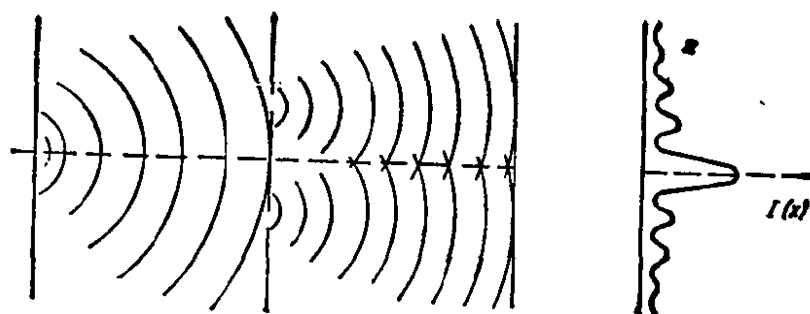


图 1-3 波动干涉中的一个模拟实验．图 1-2(a) 中的复杂曲线 $P(x)$ 与从 S 出发穿过孔而可能到达 x 的波的强度 $I(x)$ 相同．在某些 x 点，发自孔 1 和孔 2 的波干涉相消（即发自孔 1 的波峰与发自孔 2 的波谷同时到达）；在另一些点，干涉相长．由此产生出曲线 $I(x)$ 的复杂的极大值和极小值

播到 x 的波动方程的一个解．这反映了电子（或者在光的情况下为光子）的波动性质．

总之，我们计算出能到达 x 处探测器的波强度（即几率幅的绝对值平方），然后将此强度解释为粒子到达 x 的几率．

逻辑上的一些困难　　值得注意的是，同时使用波的概念和粒子的概念并不产生矛盾．只有对这实验情况允许我们作出什么样的说明进行十分仔细的考虑，才能做到这一点．

为了更详细地讨论这一点，首先考虑观测结果中出现的一种情况，新的几率合成规律 III 一般地意味着 $P = P_1 + P_2$ 是不对的．我们必定得出结论：当两个孔同时开启时，粒子通过这个孔或那个孔的说法是不对的．因为如果粒子必须通过这个孔或那个孔，我们就能将到达 x 的粒子分成不相干的两类，即经孔 1 和经孔 2 到达 x 的粒子；并且到达 x 的次数 P 一定是粒子经过孔 1 的次数 P_1 与经过孔 2 的次数 P_2 之和．

为了摆脱这惊人的结论所导致的逻辑上的困难，我们可以试一试各种办法．例如，设想电子也许在一条复杂的轨道上运动，先通过孔 1，然后回头穿过孔 2，最后以某种复杂的方式穿过孔 1；或许电子以某种方式散开，部分地通过两个

孔，以致最终产生干涉结果III；或许由于遮住孔2有可能影响孔1附近的电子运动，从而电子穿过孔1的几率没有被正确地确定，人们也曾用了许多这类经典力学模型试图解释这个结果，当我们使用光子时（在这种情况下，规律III同样适用），可以使两个干涉路径1和2在空间上相距几个厘米，因此，这两个交叉的轨道几乎肯定是独立的．下面的实验证明，实际情况将比开始所设想的具有更深远的意义．

观察的影响　我们已经从逻辑基础上得出结论：既然 $P \neq P_1 + P_2$，那么根据电子或者通过孔1或者通过孔2这一简单假设来分析电子的运动是不正确的．可是，极容易设计一个实验直接来验证我们的结论，只要在孔的后面放一个光源，就可观看电子通过哪一个孔（见图1-4）．由于电子散射光，因此，如果光在孔1后面被散射，我们就可以断定某个电子通过了孔1；若光在孔2附近被散射，则电子通过了孔2．

这个实验结果明确表示，电子确实或者通过孔1或者通过孔2．即对于每个到达屏 C 的电子（假定光足够强，我们不会察觉不到），光或者在孔1后面或者在孔2后面被散射，并且决不会（若光源 S 很弱）在两处同时被散射．（一个更精细的实验甚至能表明，通过两孔的电荷或者是通过这个孔的或者是通过那个孔的．并且在所有情况下，都是以一个电子的完整电荷出现的，决不会是它的部分电荷．）

现在看来，我们得出了一个佯谬．假设将两个实验联合起来察看电子通过了哪个孔，并同时测量电子到达 x 的几率，然后对于每个到达 x 的电子，我们可以从实验上来说明电子是否通过了孔1或孔2．首先，我们要证实 P_1 由曲线（b）给出，因为如果我们选择到达 x 的电子只是通过孔1（根据那里的光被散射）的电子，则我们发现，它们的分布确似曲线（b）．（孔2不论是遮住还是开启，均可得到这个结果，因此可证实，

关闭孔 2 对孔 1 附近的运动毫无影响.)如果选取孔 2 处散射光的电子,我们得到很近于图 1-2 (c) 中的 P_2. 现在每个电子或者出现在孔 1,或者出现在孔 2,并且可将其分成不相干的两类. 因此,如果我们将两者放在一起,一定得到图 1-2 (d) 中的分布 $P = P_1 + P_2$, 实验确实如此. 然而,该分布莫名其妙地没有出现如曲线 (a) 的干涉结果 III.

这里发生了什么变化呢? 当我们察看电子通过哪个孔时,就能得到结果 $P = P_1 + P_2$, 当我们不观察时,就得到不同的结果 $P = |\phi_1 + \phi_2|^2 \neq P_1 + P_2$.

实际上,正是由于察看了电子才改变了它到达 x 的几率. 这怎么可能呢? 答案是: 为了察看电子,我们使用了光,可以预期光与电子的碰撞会改变电子的运动,或者更确切地说,改变了电子到达 x 的几率.

另一方面,我们是否能使用较弱的光源而期望这种影响弱一点呢? 我们认为,一个很弱以至可以忽视的干扰对分布肯定不会产生从 (a) 到 (d) 的有限小的改变. 但弱的光并不意味着弱的干扰. 光以能量为 $h\nu$ 或动量为 h/λ 的量子形式出现,这里 ν 是频率,λ 是波长. 减弱光源意味着使用较少的光子. 因此,我们也许会漏看了电子. 但是当我们确实看见一个电子时,就意味着一个完整的光子被散射,并且这个电子获得大约为 h/λ 的有限[1]动量.

漏看的那些电子是根据干涉定律 (a) 分布的,而我们真正看到的、因而是散射了一个光子的并到达 x 的那些电子具有 (d) 中的几率 $P = P_1 + P_2$. 因此,在这种情况下,净分布是 (a) 和 (d) 的加权平均. 在强的光线下,几乎所有的电子都散射光时,分布近似于 (d); 而在很弱的光线下,散射极少

1) 有限的意思既不是无限大,也不是无限小. ——译者

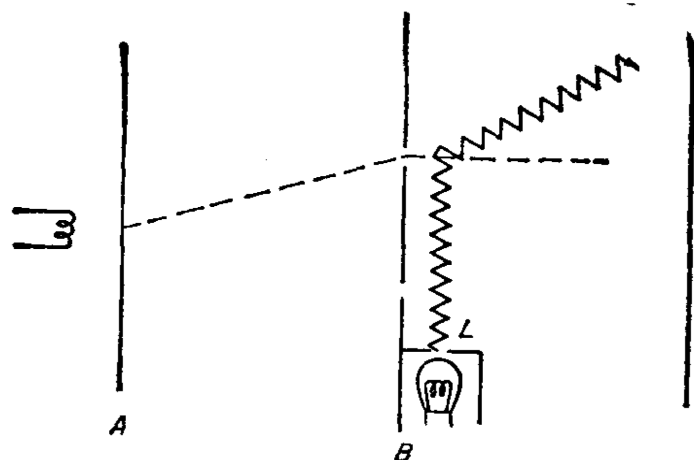


图 1-4 图 1-1 实验的一个修正．我们在屏 B 后放置一个光源 L，并寻找通过孔 1 或者孔 2 的电子所散射的光．用一个很强的光源，确实可以发现每个电子通过这个或者那个孔．但现在到达 x 的几率不再是由图 1-2 (a) 中的曲线给出，而是由图 1-2(d) 给出

时，它更相似于 (a)．

我们仍可认为，既然光所携带的动量为 h/λ，则用波长 λ 较长的光会产生较弱的效果．但这有个限度．若使用波长太长的光，我们将不能区别光子是从孔 1 后面还是从孔 2 后面被散射；因为波长为 λ 的光源用于空间定位时，其精度不超过 λ 的数量级．

因此我们看到，为测定电子通过哪个孔所设计的任何物理实验，一定会产生（否则就有佯谬）强的干扰，足以使分布从 (a) 变化到 (d)．

海森伯第一个注意到这些，并在他的测不准原理中作了陈述：当时崭新的力学[1] 的一致性对所能进行的实验的精度要求有一个限制．在我们的情形中，该原理指出：设计一种装置来测定电子通过什么样的孔，并且足够精细，使得电子的偏转不足以破坏干涉图形的企图一定不会成功．显然量子力

1) 即量子力学．——译者

学的一致性要求它必须是一个普遍性的陈述，包括物理世界中各种可用以测定电子通过哪个孔的手段．物理世界不可能是半量子力学、半经典的．对于测不准原理从未发现任何例外情况．

1-2　测不准原理

测不准原理可以陈述为：一个过程如有两个以上的效果可供选择，那么，一旦决定了采用其中某个选择，就破坏了各个可能选择之间的干涉．海森伯测不准原理的论述最初并不是以这里所采用的形式给出的．我们将中断这里的讨论，专门用几段来讨论海森伯的原始论述．

在经典物理学中，一个粒子可被描述为沿着一定的轨道运动，并在任何特定的时刻具有精确的位置和速度．这样一幅图象不会导出我们已知的作为量子力学特征的那些奇怪结果．海森伯的测不准原理指出了上述经典概念的精确性受限制．例如，一个粒子既有确定位置又有确定动量的概念就有其局限性．从经典角度来看，一个真实体系(即遵从量子力学的体系）的位置和动量虽然不是确切的，但只是未确定而已．仔细测量能减小位置的不确定性，而其他一些测量可以确定动量．但是，正如海森伯在测不准原理中所述的，两者不能同时精确地确定；任何一个实验所涉及的动量不确定值和位置不确定值的乘积不小于数量级为 $\hbar$ 的一个数[1]．在我们已经讨论的情况中，物理学的内在一致性要求这样的结论也适合于其他用来决定电子究竟通过哪个孔的办法．

例　如果一个电子在通过一个孔后被偏转，则其动量的竖直分量改变．而且通过孔 1 后到达探测器 x 的一个电子

1) $\hbar = h/2\pi = 1.054\times10^{-27}$ erg·s，其中 h 为普朗克常数．

与经孔 2 到达探测器 x 的一个电子相比，其偏转大小是不同的，因而有不同的动量变化．设 B 处的屏不是刚性支撑，而是可以自由地上下移动的(图 1-5)． 通过某个孔的电子的动量的竖直分量的任一改变，将伴随有屏动量的等量而反向的改变．测量电子经过孔前、孔后屏的速度，就能测出这个动量的改变．令 δp 为通过孔 1 或孔 2 的电子之间动量改变的差值．那么，要确凿地测量一个特定的电子所经过的孔就需要用比 δp 更为精确的方法来测量屏的动量．

如果我们建立起这样的实验，使得屏 B 动量的测量能达到所要求的精度，那么，由于我们能测定电子所通过的孔，就一定能发现电子的最终分布是图 1-2 (d) 的曲线．干涉图形曲线(a)一定消失．这是怎样发生的呢？为便于理解，我们指出，欲知屏 C 上的分布曲线的结构就需要准确了解屏 B 上两孔的竖直位置．因此，我们不但要测量屏 B 的动量，而且还一

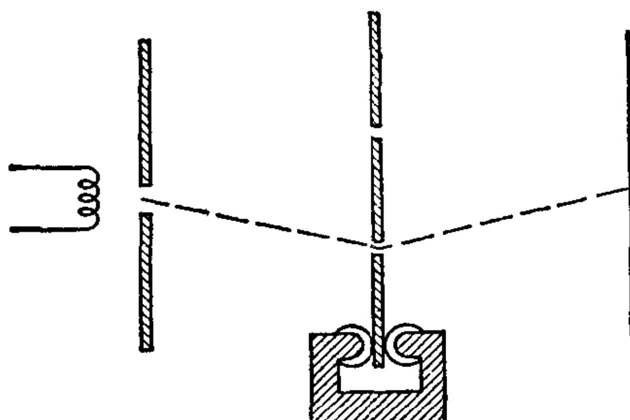


图 1-5　图 1-1 实验的另一种修正．使屏 B 自由地作垂直运动．如果电子通过孔 2 而到达探测器（例如：$x=0$），则电子向上偏转，而屏 B 将向下反冲．对电子的每次穿行，从静止的屏开始，然后测量它是向上还是向下反冲来确定电子通过的那个孔．然而根据海森伯测不准原理，对屏 B 的这种精确的动量测量将与孔的垂直位置的准确了解相矛盾，因此，我们没有把握正确地建立两个孔的中线．图 1-2(a)中的 $P(x)$，由于它在竖直方向上被模糊了一点，因此它看起来象图 1-2 (d)

定要测量它的位置. 如果要建立干涉图形曲线 (a)，我们一定要知道 B 的竖直位置，其精度大于 $d/2$，这里 d 是曲线 (a) 的极大值之间的跨距. 设 B 的竖直位置的确定达不到这个精度，则确定图 1-2 (a) 中各点的竖直位置的精度不大于 $d/2$，因为竖直标度的零点必须用屏 B 上的某些标称零点来调整. 任一高度 x 处的 P 值必须由 x 上下 $d/2$ 间隔内的所有 P 值的平均来得到. 显然，干涉图形将被这个平均过程毁坏，最终曲线相似于图 1-2 (d).

在最初的实验中，这种干涉图形是电子波动性的象征. 这个图象对任一种波动都是相同的，因此我们可以借用光衍射理论中已经熟知的结果来得到孔的间隔 a，屏 B 和屏 C 间的距离 l 以及光的波长 λ 和 d 之间的关系为

$$\frac{a}{l}=\frac{\lambda}{d}, \tag{1-4}$$

如图 1-6 所示. 在第三章中，我们将会看到电子波的波长与

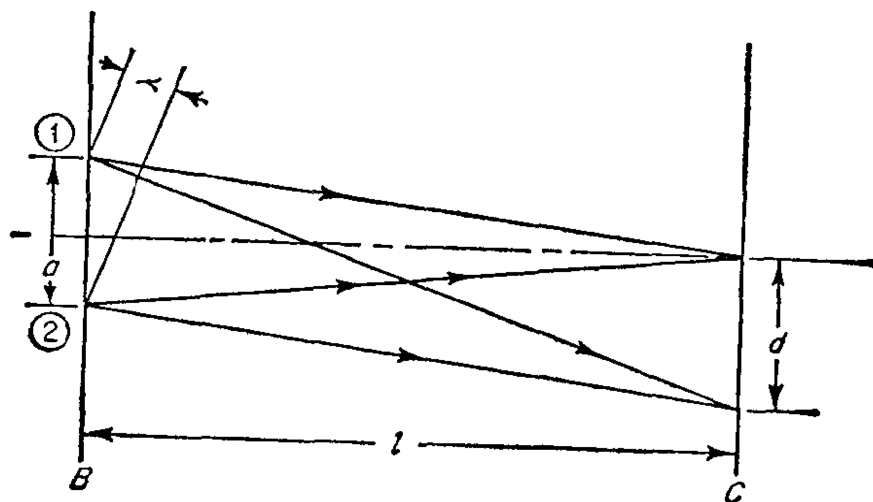


图 1-6 孔 1 和孔 2 处发出的位相相同的两束光，如果它们从 B 至 C 所用的时间相同，则它们到达屏 C 时，将干涉相长. 这意味着，通过两个孔的光束在屏的中心将发生衍射极大. 当屏 C 向下移动时，在离中心足够远的距离 d 处将产生次极大；对于到达这一点的光束来说，来自孔 1 的光比来自孔 2 的光正好多走一个波长 λ

电子的动量密切相关:

$$p = \frac{h}{\lambda}. \tag{1-5}$$

若 p 是单个电子的总动量(假定所有电子具有相同的总动量),那么对于 $l \gg a$,有

$$\frac{\delta p}{p} \doteq \frac{a}{l} \tag{1-6}$$

如图 1-7 所示. 由此得

$$d = \frac{h}{\delta p}. \tag{1-7}$$

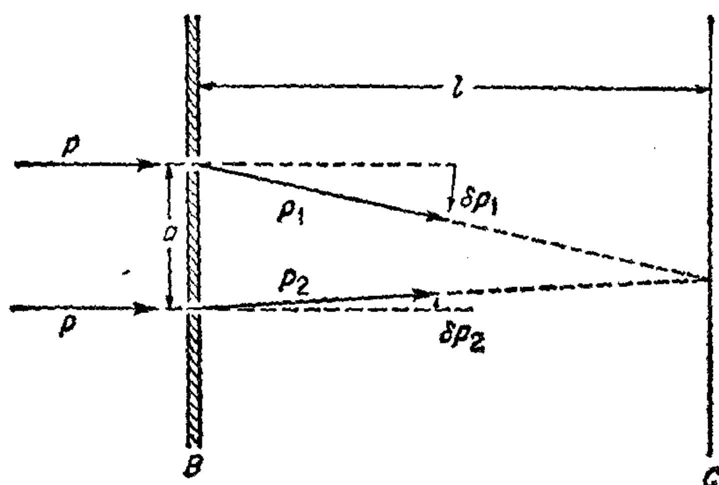


图 1-7 一个电子通过屏 B 上一个孔,其偏转实际上是动量改变 $\delta\mathbf{p}$. 这个改变相当于在近似垂直于初始动量矢量的方向上附加一个小的动量分量. 能量的改变可忽略不计. 对于小的偏转角,总动量矢量近似地保持同样的数值,那么,偏转角可表示为一个良好的近似值 $|\delta\mathbf{p}|/|\mathbf{p}|$. 如果两个电子,一个从孔 1 出发,具有动量 $\mathbf{p}_1$,另一个自孔 2 出发,具有动量 $\mathbf{p}_2$,两者到达屏 C 上的同一点,则它们的偏转角一定近似相差值 a/l. 由于我们不能说明电子穿过哪一个孔,因此穿过屏 B 时电子获得的动量垂直分量的不确定性一定等价于偏转角的不确定性,由此给出关系 $|\mathbf{p}_1 - \mathbf{p}_2|/|\mathbf{p}| = |\delta\mathbf{p}|/|\mathbf{p}| = a/l$

因为在实验上我们发现,干涉图已经消失,这一定是在测定 B 位置时,其不确定值 δx 大于 $d/2$. 因此,

$$\delta p \delta x \geqslant \frac{h}{2}, \tag{1-8}$$

它与测不准原理的一般论述(在数量级上)相一致.

对于前面用光散射来决定电子通过哪个孔的测量装置亦可做类似的分析. 这种分析能得到相同的测不准下限.

只考虑少数几个这样的实验并不能"证明"测不准原理,而只不过是举例说明它. 它的证据有两类. 第一类,至今尚无人发现任何一个实验方法能突破该测量限度;第二类,如果我们要保持物理学的一致性,量子力学看来是需要它的,并且量子力学定律的预言已经一次又一次地非常精确地被证实了.

1-3 干涉选择

两类选择 从物理观点来看,两条路就是两个互相独立的选择,但是,几率为 P_1+P_2 的含义是错误的. 也就是说,前提和导致这样一个结论的推理两者之一必定是错误的. 由于我们思想上的习惯势力很强,许多物理学家发现,否定这前提比否定这推理要方便得多. 为了避免易于使人陷入混乱的逻辑上的不一致,物理学家采取下述观点:在不打算测定电子通过哪个孔的时候,人们就不能说电子必须通过这个孔或那个孔. 只有仪器在工作着以测定电子通过哪个孔的时候,才允许说电子穿过这个或那个孔. 当察看电子时才会发现电子穿过这个孔或那个孔;而在不观察时,就不能说电子走哪一条路. 如果我们要描述自然,自然就要求我们走一条严格合乎逻辑的道路.

与这个思想方法相反,本书将遵循本章第一部分的建议而否定其推理,即对于各种可能的选择,我们不用几率叠加来计算几率. 为了定义出新的规则,以便几率能合成,先给定

“选择”这词的两种意义是较为方便的. 该词的第一个意义是排斥的概念. 因此，如果其中一个孔关闭或者能够清楚地决定所用的孔是哪一个的仪器处于工作状态时，则孔 1 和孔 2 是排斥选择. “选择”的另一意义是合成或干涉的概念(这里，术语“干涉”与光学中的意义相同,即相长干涉或相消干涉). 因此,当(1)两孔开启和(2)不打算测定电子通过哪个孔时,我们就说孔 1 和孔 2 表示电子的干涉选择. 当选择是这种干涉类型时，几率定律一定成为方程 (1-1) 和 (1-2) 所给出的形式.

干涉选择的概念是量子力学全部内容的基础. 在某些情况下,我们允许两种选择都存在.在两孔实验中,假设我们问,电子到达某点(例如在屏中心附近的 1 cm 范围内)的几率,我们的意思就是说，如果幕上布着计数器(当电子到达时，这个或那个计数器会响应),那么在 $x=0$ 邻近 1 cm 内计数器响应的几率是多少. 在这里，各种可能性就是电子通过某个孔而到达某个计数器的可能性.两个孔表现为干涉选择,而计数器是排斥选择. 因此,我们首先对一个固定的 x 叠加 $\phi_1+\phi_2$，将其平方，然后对 x 从 -1 到 $+1$ cm 求出这些合成几率之和.

只要有一点经验,就不难区别所采用的是哪一类选择.例如,假定有关选择的资料可资利用(或不变其结果就可利用)，但这资料并没有被利用，然而在这种情况下，几率求和(按普通含义）一定在排斥选择上进行. 这些排斥选择是能够被那些资料分别加以区分的.

举例　　当选择不可能被任一实验分辨时，那一定是干涉的. 一个显著的例子是两个核作 90° 的散射（例如在质心系统中)，如图 1-8 所示. 设 A 代表 α 粒子，B 代表其它的核. 问题是要求出 A 被散射至位置 1 而 B 被散射至位置 2 的

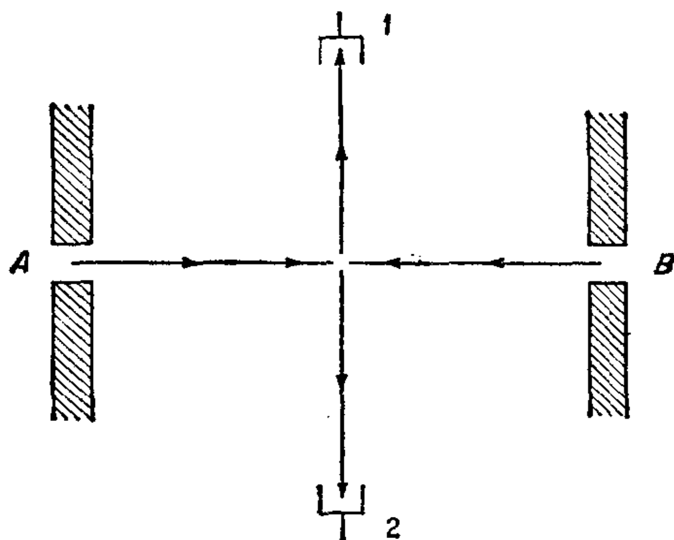


图 1-8 质心系中一个核对另一个核的散射．两个全同核的散射显示出显著的干涉效应．这里有两种干涉选择．到达 1 处的粒子可以说是从 A 或 B 出发的那个粒子，若初始核不是全同的，则在 1 处的全同性试验能够决定实际所取的是哪一种选择，因此他们是排斥选择，但在这个情况中特别的干涉效应并不出现

几率．该振幅表为 $\phi_{AB}(1,2)$，其几率为 $p=|\phi_{AB}(1,2)|^2$．假定我们不管到达 1 处的是哪种核，即无论是 B 或 A．若是 B，则振幅为 $\phi_{AB}(2,1)$（它等于 $\phi_{AB}(1,2)$，因为我们取 90° 的角）．某个核到达 1 处和另一个核到达 2 处的几率为

$$|\phi_{AB}(1,2)|^2+|\phi_{AB}(2,1)|^2=2P. \tag{1-9}$$

这里，我们已经叠加了这些几率．A 到达 1 而 B 到达 1 的情况是排斥选择，因为我们能够在不妨碍以前散射过程的条件下，决定 1 处核的特性．

但是，如果 A 是 α 粒子，B 也是 α 粒子，情况又将怎样呢？没有一个实验能够区别它们，我们也不知道到达 1 处的粒子是来自 A 还是 B．因此，我们得到的是干涉选择，其几率为

$$|\phi_{AB}(1,2)+\phi_{AB}(2,1)|^2=4P. \tag{1-10}$$

这一有趣的结果已为实验所证实．

如果电子散射电子，其结果在两个方面有所不同．首先，

电子具有一个我们称之为自旋的量，并且一个给定的电子可以处在所谓自旋向上和自旋向下的两态之一．对低能散射取一级近似，其自旋不变．自旋带有磁矩，在低速情况下，主要作用力来自电荷的电力，而磁力的影响仅作为一个小的修正，可以忽略不计．因此，如果电子 A 自旋向上而 B 自旋向下，那么以后我们就能用测量其自旋的办法来区别到达 1 处的电子．若自旋向上，则是 A；若自旋向下，则是 B．故在这种情况下，散射几率为

$$|\phi(2,1)|^2+|\phi(1,2)|^2=2P \qquad (1\text{-}11)$$

然而，若开始时 A 和 B 两者都是自旋向上，以后我们就不能区别它们了，而会得到

$$|\phi_{AB}(1,2)+\phi_{AB}(2,1)|^2=4P. \qquad (1\text{-}12)$$

实际上这是错误的．值得注意的是，电子服从一个不同的规则．电子对的全同性与上面的（α 粒子）正相反，其几率幅相差 180° 的相角，即在两个自旋向上的情况下，有

$$|\phi_{AB}(1,2)-\phi_{AB}(2,1)|^2. \qquad (1\text{-}13)$$

在 90° 散射的情况下，$\phi_{AB}(1,2)=\phi_{AB}(2,1)$，因此上式为零．

费米子和玻色子　　全同电子交换所涉及的两种可能选择之间有 180° 的相移，这一规则是很奇怪的．其根本原因我们还不完全理解．除电子以外，还有一些别的粒子也服从这个规则，这样的粒子称为费米子，我们说它们服从费米统计，也称为反对称统计．电子、质子、中子、中微子和 μ 子都是费米子．它们的奇数组合也是费米子，例如氮原子，它含有七个电子，七个质子，七个中子．泡利首先阐述了这个 180° 规则，它是泡利不相容原理的完备的量子力学根据，而且决定了化学元素周期表的特性．

有些粒子，在互换中不变相角，就称为玻色子，它服从玻

色统计，也称为对称统计．例如光子、π 介子、含有偶数个费米子（如 α 粒子，它有两个质子和两个中子）的系统都是玻色子．所有的粒子必定是玻色子或者费米子两类中的一类．这些干涉性质具有深远而神秘的影响．例如在 1 或 2 开氏温度时，原子质量为 4 的氦（玻色子）的液体流过小管时不受任何阻力，而原子质量为 3 的氦（费米子）的液体就没有这个性质．

粒子的全同概念在量子力学中远比经典力学中的明确和完整．在经典力学中，看来好象全同的两个粒子可能是近似全同的，或对所有实际目的来说是全同的，其含义为：它们是这样近乎全等，以至于现存的实验技术不能测出任何差别．然而，将来是否会有某种技术能确定出这种差别，还很难说．但是，在量子力学中，情况就大不相同了．我们可以给出一个直接的实验，用来确定粒子是否完全不可区别．

如图 1-8 所示的实验中，如果来自 A 和 B 的粒子仅是近似全同的，那么，实验技术的改进就会使我们能仔细观察到达例如 1 处的粒子，从而决定它是来自 A 还是 B． 在这种情况下，两个初始位置的选择一定是互相排斥的，描述这些选择的振幅之间一定不存在任何干涉．重要的一点是观察动作将出现在散射发生之后，就是说观察不可能影响散射过程．由此可以推出，描述两种选择（即到达 1 处的粒子或者来自 A 或者 B）的振幅之间不会有干涉．在这种情况下，根据测不准原理，必能断定，没有办法（甚至在原理上）区别这两个几率．即当一个粒子到达 1 处时，不论现在或将来，完全不可能有任何实验能决定粒子究竟是来自 A 还是 B．在全同的这种更严格的意义上讲，所有的电子都是全同的，所有的质子也是全同的．

第二个例子． 我们考虑中子在晶体上散射． 当波长比原子间隔稍短一点的中子被晶体中的原子散射时，我们会得到极强的干涉效应．中子仅在布喇格反射定律所规定的某些

分立方向发出，正象X射线一样． 本例所涉及的干涉选择是这个或那个原子散射某一特定中子的各种选择的可能性．(任一原子散射中子的几率幅非常之小，以至于我们不必考虑中子被两个以上的原子所散射这种选择．)描述出自这些原子的某个中子运动的振幅波仅在某些确定的方向上产生相长干涉．

现在，在这个看来简单的图象中出现了一个有意义的复杂现象．象电子一样，中子具有自旋，可分为自旋向上和自旋向下两种状态．设散射材料由某类原子组成，它具有类似的自旋特性，例如碳-13．在这种情况，实验将出现两种显然不同的散射类型．我们发现，散射除了在一些分立的方向上发生以外，正如前几段中所述的，还有一种漫反射，它在所有方向上都存在．为什么是这样呢？

下面的观察结果给这两类散射的来源提供一个线索．设参加实验的所有中子经过适当的制备过程都处于自旋向上的状态．若我们分析出射中子的自旋方向就会发现，有些向上，而有些向下；自旋仍然向上的中子仅散射在分立的布拉格角的方向上，而自旋变为向下的中子则漫散射到所有的方向上．

为使一个中子从自旋向上翻转至自旋向下，角动量守恒定律要求散射核的自旋从向下转变至向上．因此，原则上我们能够测定散射了某特定中子的那个特定原子的核．原则上讲，我们能在实验以前记录下晶体中所有散射核的自旋状态．于是，中子被散射以后，我们再重新研究晶体，观察哪个核的自旋从向下改变至向上．如果晶体中没有任何核的自旋经历这样一种改变，那么中子的自旋也不会改变，并且我们也不能区别中子实际被哪个核所散射．在这种情况下，各种选择相互干涉，结果就是布拉格散射定律．

另一方面，如果发现晶体中的某个核改变了自旋方向，那么我们就知道这个核一定散射了中子，不存在干涉选择。发自这个特定核的球形波幅描述了散射中子的运动，而且只有发自这个核的波才能作这种描述。因此发现散射到任何方向上的中子的机会是相等的。

在晶体中搜遍所有的核，以便找到哪个核的自旋态发生了改变的想法确实好像是大海捞针，但大自然并不管实验的实际困难。重要的事实是，在不对被散射中子产生干扰的情况下来测定晶体中哪个核实际发生了散射（这种情况下，自旋状态变了），这在原则上是可能的。这种可能性存在的意义是，即使我们并未实际进行这种测量，但我们却能安排排斥选择（因而是非相干的选择）。

另一方面，在中子的自旋态不改变的情况下，则得到各选择之间的干涉。这一事实的意义是，要发现晶体中究竟哪个核发生了散射是不可能的，甚至在原则上都是不可能的，至少可以说，在散射前或散射中不干扰实验条件是不可能实现的。

1-4 几率概念的小结

选择和测不准原理　作为引言的这一章的目的是阐述几率幅的意义及其在量子力学中的重要性，并且讨论几率幅的运算规则。至此我们已经阐明：存在一个称为**几率幅**的（物理）量，它与处理自然界中发生的事件的各种方法相联系。例如，从 S 源（图 1-1）出发到探测器 x 的一个电子，就有通过屏 B 的孔 1 而完成这一过程的一个几率幅和通过孔 2 而完成这一过程的另一个几率幅。并且，我们能够通过每种选择的几率幅的相加将某个几率幅与整个事件联系起来。因此，到达 x 处的总的几率幅由方程(1-2)给出，即

$$\phi = \phi_1 + \phi_2. \tag{1-14}$$

接着，我们把总几率幅的绝对值平方解释为代表事件将要发生的几率．例如，电子到达探测器的几率为

$$P = |\phi_1 + \phi_2|^2. \tag{1-15}$$

如果对事件中涉及的粒子状态进行观察在得出结论以前，我们中断了该事件的进程，我们就干扰了整个几率幅的结构．因此，观察处于某种特定状态的粒子体系，就得排除处在其他任一状态的可能性，并且和已摒弃的状态相联系的几率幅，在计算总几率幅时不能再被作为一种选择而相加．例如，如果用某种测量设备测定电子通过孔 1 的几率，则到达探测器的几率正好是 ϕ_1．而且我们有没有实际观察到和记录下测量结果是无关紧要的，只要测量设备处于工作状态就行了．显然，在任一希望的时刻，我们都能观察这个结果．测量设备的运行足以干扰这个体系及其几率幅．

后面这个事实是海森伯测不准原理的基础．该原理说明，任何实验的精巧程度和任何测量的改进程度都有一个自然极限．

几率幅的结构　一事件的几率幅是该事件可能发生的各种选择的几率幅之和．这就允许我们用许多不同的方法来分析该几率幅，这些方法取决于选择所属的不同种类．最详尽的分析可以从下面的研究中得到：在给定的时间间隔内，一个从 A 到 B 的粒子可以看作是空间和时间上的某一运动或路径，因此，几率幅将与每个可能的运动联系起来，总几率幅就是每个路径的贡献之和．

进一步研究两孔实验可使这个思想更为清晰．设在源和孔之间放一对附加屏；称为 D 和 E，每一个屏上都钻了一些标号为 D_1、D_2、…和 E_1、E_2、…的孔（图 1-9）．为简单起见，设电子限制在 xy 平面上运动，那么一个电子可采取几种不同的路径从源运动到屏 B 上的孔．它可以从源到 D_2，至 E_3，然

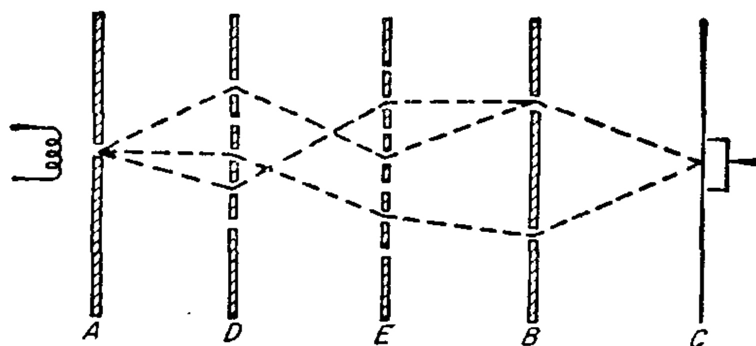


图 1-9 当在屏A处的源和最末位置的屏C之间放置屏D和屏E,并在其上钻了一些孔的时候,每个电子能得到几条可选择的路径．每条路径有一个几率幅，所有小孔都开启时的任一实验结果就是每条可能路径的几率幅之和

后再到孔 1；或者从源到D_3，至E_1，最后到达孔 1 等等.每条路径都有自身的几率幅，总的几率幅为各个路径的几率幅之和。

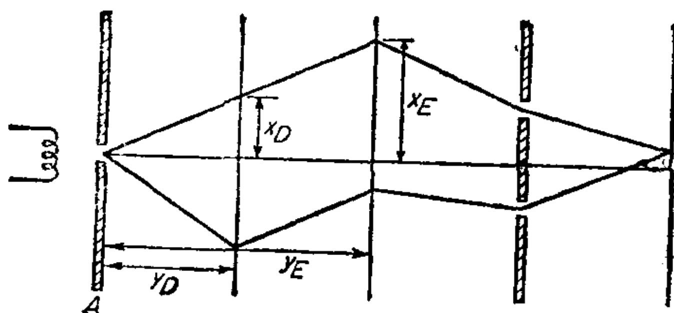


图 1-10 在y_D和y_E处的屏上钻更多的孔．最终使屏上布满了这样的孔，因此电子在每个屏上就得到一个上下位置的连续区间,其中电子能够通过屏上的每一点．在此情况下，选择求和就变成对连续参量x_E和x_D的二重积分，这些参量描述了电子通过y_E和y_D处的屏上各处的选择高度

再设我们继续在屏D和屏E上钻孔，直到屏上不留一点余地，于是一个电子的路径一定由高度x_D和x_E来表征，如图 1-10 所示，x_D相应电子在y_D处通过实际已不存在的屏D，类似地x_E相应y_E．每对高度相应有一个几率幅．叠加原理仍可应用，并且我们必须对所有可能的x_D和x_E值所相应的几率

幅求和(现在为积分).

显然，下一步要作的是在源和孔 1 之间放置越来越多的屏,并且在每个屏上钻很多很多的孔,使之不留余地. 重复上述过程,使电子路径的确定不断地精确,直至最后得到一个很清楚的概念,即所谓路径不过就是高度作为距离的特定函数，也就是 $x(y)$. 我们仍可继续应用叠加原理,直至对每条路径求得在所有几率幅路径上的积分.

现在可以更仔细地描绘电子的运动图象了，我们不仅可以想象特别的空间路径 $x(y)$，而且还能定出电子通过空间各点的具体时间. 就是说，若给定了两个函数 $x(t)$ 和 $y(t)$，则一个路径(在两维情况下)就定了. 于是我们有这样一种思想,在某一路径 $x(t)$ 和 $y(t)$ 上定义一个几率幅，所求的总几率幅就是所有可能路径上的几率幅的和或积分. 这种在所有的路径上积分或求和的概念，可用数学上更为精确的方法定义,我们将在第二章中给出.

第二章也论述了任一给定路径的几率幅公式. 一旦给出了这个公式,就可以完备地论述非相对论性量子力学定律,于是剩下的各种问题就是说明这些定律在许多有意义的特殊情况下的应用了.

1-5 一些遗留问题

我们将会发现,在量子力学中,几率幅 ϕ 是一个完全确定的方程(薛定谔方程)的解. ϕ 在 $t=0$ 时的状态决定了它在后续时间中的状态. $|\phi|^2$ 作为一事件几率的解释是一个非决定性的解释，它意味着实验结果不可能精确地预料. 值得注意的是,这样的解释不会导致任何不一致. 海森伯、波尔、波恩、冯·纽曼和许多其他物理学家在许多特殊情况的分析都充分证实了它的正确性. 尽管这些分析很多，但不出现不一

致性这个事实却不完全是浅显的．正是由于这个原因，对于初学者来说，量子力学显得有些神秘而困难．引用更多的例证，神秘性会逐步减小．但是，人们总会感到量子力学有点特殊，这种感觉永远不会消失．

现在仍有几个尚待解决的解释性问题．在它们完全被解决以前，要陈述它们是非常困难的．问题之一是要证明ϕ的几率解释是这个量的唯一的自洽解释．我们和我们的测量仪器都是自然界的组成部分，因此原则上讲，可以用满足决定论方程的几率幅函数来描述．为什么我们对于一个给定的实验得到某一肯定结果这事只能预言其几率呢？不确定性由什么产生的呢？几乎毫无疑问，这是因为必须把单个原子的效应放大到这样一种程度，使它们容易被宏观系统所观察．这一点的细节已经只根据$|\phi|^2$是几率的假定就作过分析了，并且对该假定的自洽性也已作了说明．如果我们能证明不可能作出任何别的自洽解释，那将会是一件有意义的事．

其他一些有待进一步分析的是那些与认识有关的理论问题．例如，我们的认识缺乏时间上的对称性．对于过去的了解在性质上不同于对于未来的了解．既然对过去事件的确定性显然能够经常断定，为什么对将来的事件我们只能了解其几率呢？这些问题已被一再详细分析过了．但在这里，我们还要多说几句，加以澄清．显然，这又涉及我们本身和测量设备由于宏观尺寸的影响．观察者和被观察对象（在量子力学中需要加以分析测量）之间的通常隔离实际上不应该是必要的，至少应进行更透彻的分析．但这又似乎需要有关放大仪器的统计力学的信息．

当然，这些问题的分析在性质上属于哲学范畴，对于物理学的进一步发展不是必需的．我们已知道ϕ的自洽解释，而且几乎毫无疑问，这是唯一的自洽解释．现在的问题看来是

要对核和费米子有关的现象找到支配 ϕ 的那些定律. ϕ 的解释是有意义的. 但更重要的问题是: 为了分析原子核尺度内发生的现象,我们的思想必须作哪些新的修正?

1-6 本书的目的

到目前为止，我们已经给出了量子力学定律必须采取的形式,即几率幅是存在的,而且勾划出一幅计算该几率幅的可能图象. 还有一些其他的方式来陈述这一点. 有一个更常用的通往量子力学的途径，即通过解一种波动方程来计算几率幅. 对于低速度的粒子,这一方程叫做薛定谔方程,一个更为精确的方程称为狄拉克方程. 它适用于速度任意接近光速的电子. 在此情况下,几率幅是一种超复数,在本书中,我们将不讨论狄拉克方程，也不研究自旋效应，而仅限于讨论低速电子,还要研究光子，即由麦克斯韦方程决定其行为的粒子,以求在量子电动力学方面扩展我们的眼界.

在本书中,我们将以多少不同于传统的方法给出计算非相对论问题的几率幅的定律. 在某些方面，特别对深入理解量子力学的概念，这是很可取的,但在其他方面,如计算较为简单的问题和了解文献来说,就不利了.

更传统的观点（通过薛定谔方程）在许多书中已经给出了，但这里所陈述的观点仅仅以缩简形式发表在一些文献和杂志上[1]. 本书的主旨在于将这类工作集中于一册,更清晰而又详细地阐述其内容,以期有益于那些有兴趣的学生.

为了将主题限定在某些范围内，对量子力学我们不作全面的论述. 而且当一个问题已经在其他书籍中得到普遍地、深

---

1) R. P. Feymann, The Space-Time Approach to Non-relativistic Quantum Mechanics, *Rev. Mcd. Phys.*, vol. 20, p. 367, 1948.

入地论述时，我们就介绍大家去参考那些书．由于内容并不完整，本书不能作为一本完善的量子力学教科书，而只能作为一本入门书，用来论述薛定谔方程、矩阵力学、量子力学应用的主题思想．

另一方面，我们将不用过多的篇幅详细地讨论量子力学的各个方面，也不讨论量子力学表述中所用的数学方法对其他物理分支的应用．

当过程明显地涉及更为复杂的粒子时，如中子、质子、介子，找到计算几率幅的精确方法是将来的问题．也许当这未知的定律被发现时，我们可能会怀疑自己是否真找到了计算几率幅的方法．但是，现在的情况看来与早期发现量子力学时的情况并不相似．

在二十年代，许多迹象表明，经典力学的基本定理和概念是错误的，即有许多佯谬．可以证明，普遍定律与所涉及的力的细节无关．其中有些定律不成立．例如，在温度 T 时，每个自由度有一份 kT 的能量，一条谱线表示一个原子的一个自由度，因此对比热的贡献是 R．但是，由于有大量光谱线而预期会得到很高比热的情况并没有出现．

今天，我们已经能从几率幅叠加原理推导出来的任何普遍定律(例如关于角动量的特征)似乎是适用的．但对细微的相互作用过程，我们仍感到困惑．我们认为，在未来的理论中，几率幅还会存在，但其计算方法对于我们也许是陌生的．

第二章　量子力学的运动规律

本章打算完成在第一章就开始了的非相对论量子力学的论述. 前章已经提及，每一轨道都有一个几率幅，本章我们将要给出每一轨道的几率幅的形式. 为简单起见，暂时我们仅限于讨论粒子作一维运动的情况. 因此，粒子在任一时刻的位置由坐标 x（作为 t 的函数)来给定. 这样，路径的意义就是函数 $x(t)$.

如果一个粒子在初始时间 t_a 从点 x_a 出发，在时刻 t_b 到达终点 x_b，我们就说粒子从 a 到达 b，并且函数 $x(t)$ 具有这样的性质：$x(t_a) = x_a$ 和 $x(t_b) = x_b$. 因此，在量子力学中，我们得到一个从点 a 到点 b 的几率幅，通常称为传播子 (kernel)，也可以写成 $K(b, a)$. 它是端点 a、b 间所有轨道的贡献之和. 这正与经典力学的情况相反，在经典力学中，a 和 b 之间只存在一个特定的轨道，称为*经典轨道*，记作 $\bar{x}(t)$. 在给出量子力学的规则以前，我们先回顾一下经典力学中的情况.

2-1　经典作用量

在所有可能的路径中，一条特定的路径由适当的条件决定，*最小作用量原理*是表示这条件的最精彩的方法之一. 也就是说，存在某一个量 S，对每条路径它都能被计算，经典轨道 $\bar{x}$ 就是使 S 为最小值的那条轨道. 实际上，真正的条件为，S 仅是一个极值. 就是说，如果这路径 $\bar{x}(t)$ 稍作改变，S 的值是一阶不变的.

量 S 由表达式

$$S = \int_{t_a}^{t_b} L(\dot{x}, x, t)\, dt \tag{2-1}$$

给出，这里 L 是体系的拉氏函数. 对于质量为 m、在势能 $V(x,t)$（它是坐标和时间的函数）中运动的粒子，拉氏函数为

$$L = \frac{m}{2}\dot{x}^2 - V(x,t). \tag{2-2}$$

极值路径 $\bar{x}(t)$ 的形式可用通常的变分方法决定. 因此，设路径偏离 $\bar{x}$ 一个量 $\delta x(t)$；$\bar{x}$ 的两个端点是固定的这个条件要求

$$\delta x(t_a) = \delta x(t_b) = 0. \tag{2-3}$$

$\bar{x}$ 使 S 是一个极值的条件为，对于一级的 δx，有

$$\delta S = S[\bar{x} + \delta x] - S[\bar{x}] = 0. \tag{2-4}$$

利用定义式(2-1)，我们写出

$$\begin{aligned} S[x + \delta x] &= \int_{t_a}^{t_b} L(\dot{x} + \delta\dot{x}, x + \delta x, t)\, dt \\ &= \int_{t_a}^{t_b} \left[L(\dot{x}, x, t) + \delta\dot{x}\frac{\partial L}{\partial \dot{x}} + \delta x \frac{\partial L}{\partial x} \right] dt \\ &= S[x] + \int_{t_a}^{t_b} \left(\delta\dot{x}\frac{\partial L}{\partial \dot{x}} + \delta x \frac{\partial L}{\partial x} \right) dt. \end{aligned} \tag{2-5}$$

分部积分，S 的变分成为

$$\delta S = \delta x \frac{\partial L}{\partial \dot{x}}\Bigg|_{t_a}^{t_b} - \int_{t_a}^{t_b} \delta x \left[\frac{d}{dt}\left(\frac{\partial L}{\partial \dot{x}}\right) - \frac{\partial L}{\partial x} \right] dt. \tag{2-6}$$

由于 δx 在端点为 0，方程右边第一项为 0. 在两个端点之间，δx 可取任意值. 因此，在极值曲线上，总是满足下面的条件：

$$\frac{d}{dt}\left(\frac{\partial L}{\partial \dot{x}}\right) - \frac{\partial L}{\partial x} = 0. \tag{2-7}$$

当然，这就是经典拉格朗日运动方程.

在经典力学中，有意义的是作用量积分 $S = \int L\, dt$ 的形式，

而不只是极值 S_{cl}. 这是因为必须知道沿一组相邻近的路径的作用量，才能决定最小作用量的路径.

在量子力学中，积分的形式与极值两者都是重要的. 在下面的问题中，我们将计算各种不同情况下的极值.

问题 2-1 一个自由粒子，其 $L = m\dot{x}^2/2$. 证明自由粒子的经典运动所对应的作用量 S_{cl} 为

$$S_{cl} = \frac{m}{2}\frac{(x_b - x_a)^2}{t_b - t_a}. \tag{2-8}$$

问题 2-2 一个谐振子，其 $L = (m/2)(\dot{x}^2 - \omega^2 x^2)$. 令 $T = t_b - t_a$，证明其经典作用量为

$$S_{cl} = \frac{m\omega}{2\sin\omega T}\left[(x_a^2 + x_b^2)\cos\omega T - 2x_a x_b\right]. \tag{2-9}$$

问题 2-3 求出常力 F 作用下的一个粒子的 S_{cl}，其拉氏量为 $L = (m\dot{x}^2/2) - Fx$.

问题 2-4 按经典力学，动量定义为

$$p = \frac{\partial L}{\partial \dot{x}}, \tag{2-10}$$

证明端点的动量为

$$\left(\frac{\partial L}{\partial \dot{x}}\right)_{x=x_a} = \frac{\partial S_{cl}}{\partial x_a}. \tag{2-11}$$

提示 考虑端点的改变对方程(2-6)的影响.

问题 2-5 按经典力学，能量定义为

$$E = L - \dot{x}p. \tag{2-12}$$

证明端点能量的表达式为

$$L(x_b) - \dot{x}_b\left(\frac{\partial L}{\partial \dot{x}}\right)_{x=x_b} = \frac{\partial S_{cl}}{\partial t_b}. \tag{2-13}$$

提示 由于所有的路径都是经典的，故当一个端点随时间改变时，路径也会改变.

2-2 量子力学的几率幅

现在可以给出量子力学的规则了. 我们必须说明，从 a 到

b 的过程中，每个轨道对总几率幅的贡献为多少；不仅是那条特定的极值路径有贡献，而是所有路径都有贡献. 它们对总几率幅贡献的大小是相等的，但贡献的相角却不相同. 给定路径对相角的贡献就是该路径的作用量以用量子作用量 $\hbar$ 为单位而表示的值. 总括起来是，从时刻 t_a 的点 x_a 到时刻 t_b 的点 x_b 的几率 $P(b,a)$ 是 a 到 b 的几率幅的绝对值平方：$P(b,a) = |K(b,a)|^2$. 这个几率幅是每条路径的贡献 $\phi[x(t)]$ 之和：

$$K(b,a) = \sum_{\text{从}a\text{到}b\text{的所有路径}} \phi[x(t)]. \tag{2-14}$$

一条路径的贡献具有一个与作用量 S 成正比的相角：

$$\phi[x(t)] = \text{const}\, e^{(i/\hbar)S[x(t)]}. \tag{2-15}$$

这个作用量就是相应的经典系统的作用量［见方程（2-1)］. 为了方便，我们选择该式中的常数来使 K 归一化，以后更为数学地讨论方程（2-14）中的对路径求和的含意时，我们还要提到它.

2-3 经典极限

在更加全面地进行数学探讨以前，我们对量子力学的规则与经典规则作个比较. 乍一看来，根据方程(2-15)，所有的路径都有同样的贡献，虽然它们的相角有改变. 因此，现在不大清楚的问题是，在经典极限下，某个特定的路径是怎样变成最重要的路径的. 但是经典近似相应于尺寸、质量、时间等都很大，以致 S 与 $\hbar(=1.05\times10^{-27}\text{erg}\cdot\text{sec})$ 相比是巨大的，因此，所贡献的相角 $S/\hbar$ 是某个很大很大的角. ϕ 的实部(或虚部)是这个角的余弦(或正弦)，它为正数或为负数的可能性是相同的. 如果我们按照图 2-1 所示的那样，将一个路径移动一个小量 δx（在经典范围内很小），则 S 的改变在经典范围内也很小，但若采用微小的单位 $\hbar$ 来量度，则 S 的改变就不小

了. 一般来说,路径的微小改变会造成相角的巨大改变,并且正弦或余弦将在正值和负值之间急速振荡. 因此, 这样一加起来, 总的贡献为零; 若一条路径给出一个正的贡献,那么另一无限接近的相邻路径(在经典的范围内)就给出一个等量的负贡献,所以不出现净贡献.

所以如果邻近的路径具有不同的作用量, 它们所做的贡献就相互抵销, 实际上不必考虑这些路径. 但是对于 S 为极值的特殊路径 $\bar{x}$, 路径的微小改变 (至少在一级近似下) 不会使 S 发生变化. 所以这个区域内各路径的所有贡献几乎都是同相的 (即相角均为 S_{cl}), 不能抵销. 因此, 只有 $\bar{x}$ 附近的路

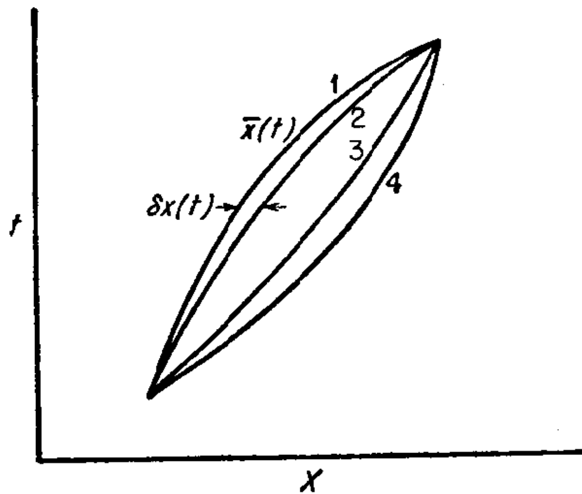


图 2-1 经典路径 1 [即 $\bar{x}(t)$] 是使某个积分 (即作用量 S) 为最小值的那条轨道. 若该路径变化了 $\delta x(t)$ 而成为路径 2, 则这积分没有一级变化, 由此决定了运动方程.

在量子力学中, 从 a 到 b 的几率幅是每条干涉选择路径的几率幅之和. 一条给定路径的几率幅 $e^{iS/\hbar}$ 具有一个与作用量成正比的相角.

若作用量与 $\hbar$ 相比显得很大,则邻近路径如 3 和 4 具有稍微不同的作用量. 这样的路径将(由于 $\hbar$ 是微小的)有很不同的相角,他们的贡献会相互抵销. 只有在经典轨道 $\bar{x}(t)$ 附近, 当路径变化时,作用量改变很小,邻近的路径如 1 和 2 才会有相同相角的贡献,因而干涉相长. 这就是为什么经典物理学近似[即只需考虑 $\bar{x}(t)$]在作用量远大于 $\hbar$ 时是适用的理由

径才有重要贡献．在经典极限下，我们只需认为这个特定轨道是有重要意义的．按这样的方式，经典的运动定律是从量子力学定律导出的．

我们可能注意到，只要作用量仍在S_{cl}的邻近范围($\hbar$)内，不同于$\bar{x}$的那些轨道就有贡献．经典轨道就不确定到这么小的范围内．这个规则可以用来量度经典地确定轨道的精度限制．

其次，考虑相位与端点位置(x_b，t_b)的关系．若端点稍微变动一点，相位变化就很大，而$K(b,a)$则迅速地变化．如果一个函数，象S_{cl}那样，仅当其辐角在经典尺度上作明显的变化时，它才有所改变，我们就称之为“光滑函数”．我们看到，$K(b,a)$远不是光滑函数，但是在上述经典近似情况下，我们的讨论说明它具有形式

$$K(b,a)=\text{“光滑函数”}\cdot e^{(i/\hbar)S_{cl}}. \tag{2-16}$$

所有这些近似考虑都可应用于经典物理能适用的尺度(即$S\gg\hbar$)．但是在一个原子尺度上，S与$\hbar$可以相比拟，因此，在方程(2-14)中，必须仔细地加进所有的轨道．没有任何特定的轨道能使其重要性压倒其他轨道，当然，方程(2-16)也就不一定是个好的近似了．为了研究这些情况，我们必须找出一种方法来实现方程(2-14)包含的那种求和．

2-4 对路径求和

与黎曼积分相似　虽然每条路径贡献之和的定性概念是清楚的，但是对这样的求和应给出更精确的数学上的定义．路径的数目是个高阶无穷大，并且对路径的间隔应给与什么样的量度也是不明显的．在这一节中，我们的目的就是给出这样一个数学定义．对实际计算来说，这个定义是相当麻烦的．在以后几章中，我们将叙述其他更有效的方法来对所有

路径求和. 至于本节,我们希望数学上的困难(或者相当不简洁)不致影响读者对物理思想的理解.

可以先考虑普通的黎曼积分来开始我们的认识. 大体上，我们可以说，一个曲线下的面积 A 是曲线所有纵坐标的和. 更好一些,应当说,它正比于那个和. 但是为了使这观念确切,我们这样做: 取全部纵坐标的一个子集(例如相距为等间隔 h 的那些坐标),将这些纵坐标相加,得

$$A \sim \sum_i f(x_i), \tag{2-17}$$

这里求和在有限点集 x_i 上进行,如图 2-2 所示.

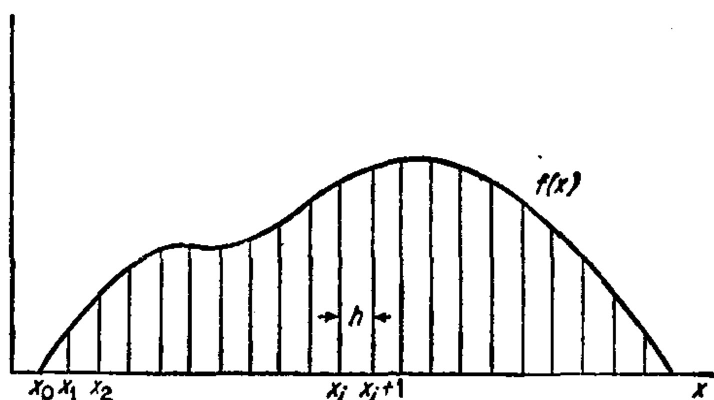


图 2-2 在普通黎曼积分的定义下，在横坐标与曲线之间画一系列纵线,纵线间隔的跨距为 h,积分(曲线与横坐标之间的面积)近似为 h 乘以纵坐标之和，当 h 趋于 0 时，该近似值趋于准确值.

对于路径积分,亦能用类似的定义. 在求极限的过程中，路径上的分立点之间的时间间隔 ε 趋于零

下一步定义 A 为这个和的极限，这时，这些点集(也就是坐标子集)变得越来越完全,或者因为一个有限集决不是无限连续统的任一可测部分，我们可以更恰当地说，这子集成了完全集的更好的代表. 我们可以逐步地取 h 越来越小的值,从而有秩序地达到这个极限. 这样，对每个 h 值我们将得到一个不同的和. 不存在任何极限. 为了求出这个过程的极限,我们必须指定某个取决于 h 的归一化因子. 当然,对于黎

曼积分，这个因子就是 h 本身. 现在有极限，我们可以写出表达式

$$A=\lim\left[h\sum_i f(x_i)\right]. \tag{2-18}$$

构造和式　我们可以按照类似的方法来定义对全部路径求和的概念. 首先，选择全部路径的一个子集. 为做到这一点，我们将时间这自变量分成宽为 ε 的各个区间，于是在值 t_a 和 t_b 之间得到一系列间距为 ε 的 t_i 值，在每一时刻 t_i，选定某个特殊点 x_i. 将所有的点用折线连接起来，就构造了一条路径. 对这种方式构造的全部路径定义一个求和是可能的，办法是对 1 到 $N-1$ 之间 i 的所有 x_i 值取多重积分，这里，

$$N_\varepsilon=t_b-t_a,\qquad \varepsilon=t_{i+1}-t_i, \tag{2-19}$$
$$t_0=t_a,\quad t_N=t_b,\quad x_0=x_a,\quad x_N=x_b.$$

得出的方程为

$$K(b,a)\sim\iint\cdots\int\phi[x(t)]\,dx_1dx_2\cdots dx_{N-1}. \tag{2-20}$$

我们并不对 x_0 或 x_N 积分，因为它们是固定的端点 x_a 和 x_b. 此式在形式上与方程(2-17)相当. 在目前情况下，使 ε 更小就可得到更能代表 a 和 b 之间所有可能路径的完全集的表达式. 但是，正如黎曼积分中的情况一样，我们不能求这个过程的极限，因为这个极限并不存在. 同前面一样，必须提供一个依赖于 ε 的归一化因子.

遗憾的是，定义这样一个归一化因子看来是个很困难的问题，而且我们不知道在普遍情况下该如何去处理. 但是对那些已显出实际价值的情况，我们能够给出其定义. 例如，考虑式 (2-2) 给定的拉氏函数的情况，我们得出归一化因子为 A^{-N}，这里

$$A=\left(\frac{2\pi i\hbar\varepsilon}{m}\right)^{1/2}. \tag{2-21}$$

以后我们将会看到(例如节4-1),这个结果是怎样得到的. 有了这个因子,极限就存在,可以写出

$$K(b,a)=\lim_{\varepsilon\to 0}\frac{1}{A}\iint\cdots\int e^{(i/\hbar)S[b,a]}\frac{dx_1}{A}\frac{dx_2}{A}\cdots\frac{dx_{N-1}}{A}, \tag{2-22}$$

其中

$$S[b,a]=\int_{t_a}^{t_b}L(\dot{x},x,t)dt \tag{2-23}$$

是通过点 x_i 的轨道上的线积分,在各点间取直线段,如图 2-3 所示.

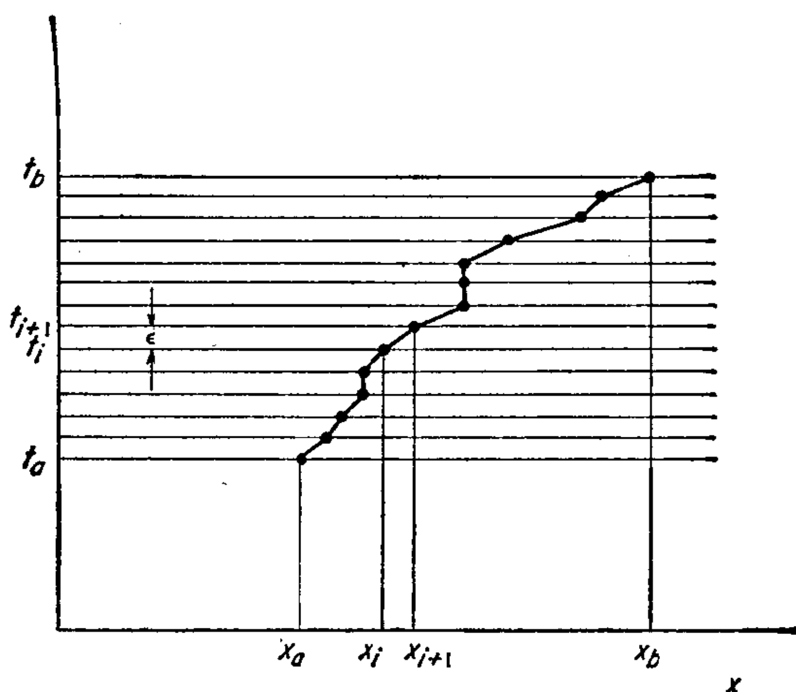


图 2-3 路径的求和定义为一个极限,首先路径仅由给定它的坐标 x 来刻划, 其中 x 是在大量的由微小间隔 ε 所分离的特定的时间处的坐标,因此, 路径求和就是所有这些特别坐标上的一个积分. 当 ε 趋于 0 时,求得极限,由此得到准确值

用更精致一点的方法来定义这个路径是可能的. 在 i 与

$i+1$之间可以不用直线段，而用经典轨道的相应节段．因此可以说，S是通过特定点(x_i, t_i)的全部路径上的拉格朗日积分的最小值．有了这个定义，就不必借用任意直线段了．

路径积分　　定义a和b之间的全部路径的一个子集有许多方法．这里所采用的定义从数学上看，也许不是最好的．例如，设拉氏函数与x的加速度有关，这样构造的路径，其速度在许多点(x_i, t_i)是不连续的，即加速度在这些点为无限大，有可能这种情况要引起麻烦．但是在少数这样的例子中，我们已经有了经验，只要作替换

$$\ddot{x}=\frac{1}{\varepsilon^2}(x_{i+1}-2x_i+x_{i-1}) \tag{2-24}$$

就已经够了．在其他情况中，没有这种替换可以利用，或虽有但不够用，而且现有的对所有路径求和的定义使用起来确实太繁琐．这种情况也出现在某些普通积分中，此时黎曼定义[如方程(2-18)]就不够用了，必须求助于其他一些定义，如勒贝格(Lebesgue)定义．

积分方法必须重新定义并不会破坏积分的概念．因此我们觉得，路径求和的特殊定义[如方程(2-22)给出的]中可能的困难最终会要求提出一些新的定义．虽然如此，所有路径上求和的概念象普通积分的概念一样，与特殊定义是无关的．即使这种定义失败了，这概念也是有效的．因此，我们用一个不太严格的记号将所有路径上的求和写成

$$K(b,a)=\int_a^b e^{(i/\hbar)S[b,a]}\mathscr{D}x(t), \tag{2-25}$$

我们称它为*路径积分*．这个表达式的特定识别标记是符号$\mathscr{D}$．以后我们很少使用式(2-22)给出的形式．

问题2-6　规定路径积分的泛函种类可惊人地变化．到目前为止，

我们已经考虑了一些泛函，如式(2-15). 这里我们要考虑另一个完全不同的类型. 后一种类型的泛函出现在一维相对论性的问题中. 设作一维运动的粒子只能以光速前后运动. 为了方便，我们要定义一套单位，使光速、粒子质量、普朗克常数都等于 1. 于是在 xt 平面上，粒子沿斜率 $\pm 45°$ 的各个轨道来回穿梭运动，如图 2-4 所示. 这种路径的几率幅可以定义为：设将时间分成相等的微小间隔，长度为 ε，假定路径方向的倒向只能发生在这些间隔的边界，即在 $t = t_a + n\varepsilon$ 处，这里 n 是整数. 对于这个相对论性的问题，沿这路径运动的几率幅不同于式(2-15)所定义的几率幅. 对于目前的情况，正确的定义为

$$\phi = (i\varepsilon)^R, \tag{2-26}$$

R 是沿路径的倒向或转弯数.

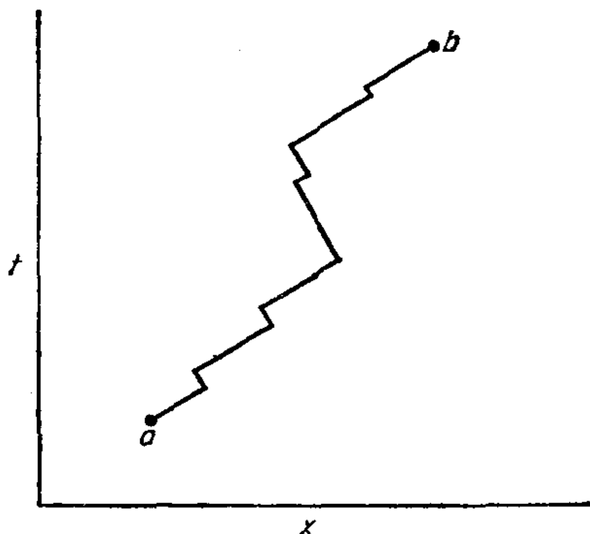


图 2-4 在二维平面上运动的相对论性粒子的路径是一条"Z"形直线段. 线段的斜率大小不变，仅在转弯时斜率符号要改变. 对一条特别路径，正如从 a 到 b 的传播子一样，几率幅取决于沿一条路径的转弯数 R，如式(2-26)和(2-27)所示

作为一个问题，读者可以使用这个定义，将一次转向、二次转向等路径的贡献叠加一起，从而计算出传播子 $K(b,a)$. 因此，定出

$$K(b,a)=\sum_R N(R)(i\varepsilon)^R, \tag{2-27}$$

$N(R)$ 是转向 R 次的可能路径数。最好是计算四个不同的 K，即几率幅 $K_{++}(b,a)$——从 a 点出发，具有正的速度，而且以正速度到达 b 点；几率幅 $K_{+-}(b,a)$——以负速度从 a 点出发，而以正速度到达 b 点；以及用类似方式定义的几率幅 K_{-+} 与 K_{--}。

其次，设时间的单位定义为 $\hbar/mc^2$。如果时间间隔很长 ($t_b-t_a\gg\hbar/mc^2$)，并且平均速度较小 $[x_b-x_a\ll c(t_b-t_a)]$，证明：除因子 $\exp[(imc^2/\hbar)(t_a-t_b)]$ 外，合成的传播子近似相同于一个自由粒子的传播子[方程(3-3)给出]。这里给出的几率幅和合成传播子的定义对于作一维运动的自由粒子的相对论理论是正确的。该结果等价于这种情况下的狄拉克方程.

2-5 相继发生的事件

两个事件的规则 在这一节中，我们要推出一个重要定律，以便构成在时间上相继发生事件的几率幅.设 t_c 为 t_a 与 t_b 之间的某时刻，则沿 a 和 b 间任一路径的作用量可以写成

$$S[b,a]=S[b,c]+S[c,a]. \tag{2-28}$$

这可以从作用量按其定义是一个时间上的积分得出，也可以由 L 不含比速度更高阶的对时间的导数这一事实得出。（如果不是这样，我们就必须指明在 c 点的速度值，甚至更高阶的导数值.）利用定义传播子的式(2-25)，可以写出

$$K(b,a)=\int e^{(i/\hbar)S[b,c]+(i/\hbar)S[c,a]}\mathscr{D}x(t). \tag{2-29}$$

将任一路径分成两部分是可能的。第一部分的端点为 x_a 和 $x_c=x(t_c)$，第二部分的端点为 x_c 和 x_b，如图 2-5 所

示．可以先对从 a 到 c 的所有路径积分，再对从 c 到 b 的所有路径积分，最后，对所有可能的 x_c 值积分．在计算积分的第一步时，$S[b,c]$ 是常数，因此，结果可以写为

$$K(b,a)=\int_{x_c}\int_c^b e^{(i/\hbar)S[b,c]}K(c,a)\mathscr{D}x(t)dx_c, \quad (2\text{-}30)$$

式中的积分不仅必须在 c 和 b 之间的路径上进行，而且包括对可变端点 x_c 的积分．第二步，对具有任意值的某点 x_c 与点 b 之间的所有路径进行积分，最后剩下的工作就是对所有可能的 x_c 值作积分．因此，

$$K(b,a)=\int_{x_c}K(b,c)K(c,a)dx_c. \quad (2\text{-}31)$$

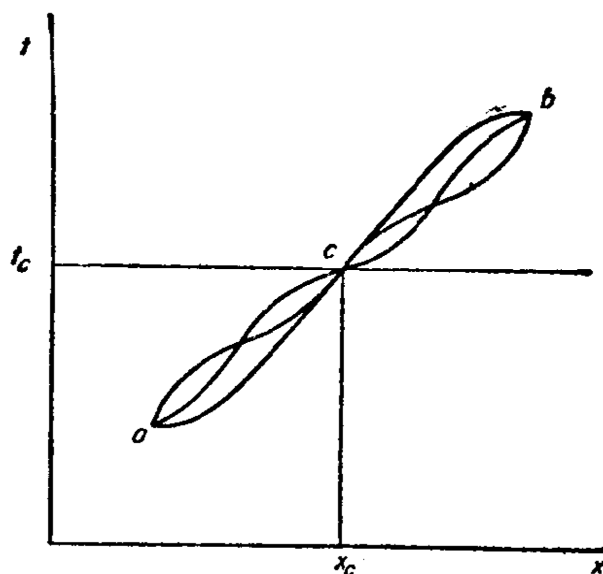


图2-5　对所有路径求和的一个办法是，先对时刻 t_c 通过点 x_c 的路径求和，然后再对 x_c 求和．从 a 经 c 到 b 的每条路径的几率幅是两个因子的乘积：(1) 从 a 到 c 的几率幅；(2) 从 c 到 b 的几率幅．因此，这对所有通过 c 的路径求和也是有效的：从 a 经 c 到 b 的总几率幅是 $K(b,c)K(c,a)$．所以，对可选择的量（x_c 的值）求和，我们就得到从 a 到 b 的总几率幅，即方程 (2-31)

从方程(2-22)开始讨论也许更清楚些．选择一个分立的时刻作为 t_c，令 $t_c=t_k$ 和 $x_c=x_k$．首先对 $i<k$ 的 x_i 进行所有的积分，这将在积分中引进一个因子 $K(c,a)$．其次，

再对 $i > k$ 的所有 x_i 积分，这将引进因子 $K(b,c)$. 最后要做的工作是对 x_c 进行积分. 这个结果可写成式(2-31).

这一结果可以小结如下：从 a 到 b 的所有可选择的路径能用粒子在时刻 t_c 所通过的位置 x_c 来标记. 于是，从 a 运动到 b 的粒子的传播子可以根据下列规则计算：

1. 从 a 到 b 的传播子是从 a 到 c、然后再到 b 的所有可能 x_c 的值几率幅和.

2. 从 a 到 c 再到 b 的几率幅就是从 a 到 c 的传播子乘以从 c 到 b 的传播子.

因此，我们得到规则如下：**对于时间上相继发生的事件，其几率幅相乘.**

推广到几个事件 这个重要规则有许多应用，有一些我们将在后面的章节中深入讨论. 这里我们要说明一个应用，使我们能用另外一条途径来推导传播子的方程(2-22).

将所有的路径进行两次分割是完全可能的：一次在 t_c，另一次在 t_d. 一个粒子从 a 运动到 b 的传播子可以写为

$$K(b,a)=\int_{x_c}\int_{x_d}K(b,c)K(c,d)K(d,a)dx_cdx_d. \tag{2-32}$$

这就是说，一个从 a 到 b 的粒子可看成它先从 a 运动到 d，再从 d 到 c，最后从 c 到达 b. 通过这样一条路径的几率幅是该路径上各部分传播子的乘积. 在所有可能的值 x_c 和 x_d 上，对这个乘积积分就得到从 a 到 b 的所有这种路径的传播子.

继续进行这个过程，直到将时间分成 N 个间隔，其结果为

$$K(b,a)=\int_{x_1}\int_{x_2}\cdots\int_{x_{N-1}}K(b,N-1)K(N-1,N-2)\cdots K(i+1,i)\cdots K(1,a)dx_1dx_2\cdots dx_{N-1}. \tag{2-33}$$

这就是说，我们可以用不同于式(2-22)给出的方法来定义传

播子．在这个新的定义中，一个粒子在无限小的时间间隔 ε 的两点间运动的传播子为

$$K(i+1,i)=\frac{1}{A}\exp\left[\frac{i\varepsilon}{\hbar}L\left(\frac{x_{i+1}-x_i}{\varepsilon},\ \frac{x_{i+1}+x_i}{2},\ \frac{t_{i+1}+t_i}{2}\right)\right], \tag{2-34}$$

它正确到 ε 的一阶近似．因此，根据时间上相继发生事件的几率幅乘法规则，对一个完整路径的几率幅，我们有

$$\phi[x(t)]=\lim_{\varepsilon\to 0}\prod_{i=0}^{N-1}K(i+1,i). \tag{2-35}$$

然后利用可选择的路径的几率幅的相加规则，我们可得到 $K(b,a)$ 的一个定义，可以看出，这样得出的结果实际上与式(2-22)一样．

2-6 一些说明

在电子的相对论性理论中，我们发现不可能将一条路径的几率幅表示为 $e^{iS/\hbar}$，也不存在任何别的简单方法．但是，几率幅合成定律仍然成立(要作一些小的修正)．轨道的几率幅概念仍然存在．事实上，它仍由式(2-35)给出．唯一的区别是，相对论性理论中的 $K(i+1,i)$ 不象式(2-34)那么容易表示，其所以复杂是因为必须考虑自旋和正负电子对产生的可能性．

在变量数目较多的非相对论系统中，甚至在电磁场的量子理论里，几率幅合成定律不但仍然成立，而且几率幅本身还遵循本章所讨论的那些规则．也就是，一个变量的每种运动都有一个几率幅，其相角是与之相联系的作用量的 $1/\hbar$ 倍．

这些更为复杂的问题将在以后几章中处理．

第三章　用一些特例阐述概念

在这一章中，我们将阐述支配某些特殊运动类型的传播子． 为了阐述关于量子力学定律支配下运动的某些物理直觉，我们将探索数学结果的物理意义．将引入波函数，并描述它与传播子的关系．这是将我们研究量子力学的方法与传统方法连系起来的第一步．

为了计算全部路径的和，我们还将引入某些特殊的数学方法．全部路径求和的概念在第二章中已用一个特定的计算方法描述过．虽然那种方法可以阐明这个概念，但它却是一个使用不便的研究工具．本章将引入一个较简单的方法，它在以后的工作中将会很有用．

这样，本章有三个目的：加深我们对量子力学原理的理解，建立我们的方法与另一些方法之间的联系，引入某些有用的数学方法．

3-1　自由粒子

路径积分　　现在用第二章中描述的对全部路径求和的方法来计算自由粒子的传播子．自由粒子的拉氏函数是

$$L = m\frac{\dot{x}^2}{2}. \tag{3-1}$$

于是，借助于式(2-21)—(2-23)，自由粒子的传播子为

$$K(b,a) = \lim_{\varepsilon\to 0}\iint\cdots\int\exp\left[\frac{im}{2\hbar\varepsilon}\sum_{i=1}^{N}(x_i - x_{i-1})^2\right]dx_1\cdots dx_{N-1}\left(\frac{2\pi i\hbar\varepsilon}{m}\right)^{-N/2}. \tag{3-2}$$

这是一组高斯型积分，即型如

$$\int[\exp(-ax^2)]dx \qquad 或 \qquad \int[\exp(-ax^2+bx)]dx$$

的积分．因高斯型函数积分后仍旧是高斯型函数，所以可对一个个变量逐步进行积分．积分完成后，可取极限．结果是

$$K(b,a)=\left[\frac{2\pi i\hbar(t_b-t_a)}{m}\right]^{-\frac{1}{2}}\exp\frac{im(x_b-x_a)^2}{2\hbar(t_b-t_a)}. \tag{3-3}$$

其计算过程如下．首先注意到

$$\int_{-\infty}^{\infty}\left(\frac{2\pi i\hbar\varepsilon}{m}\right)^{-1}\exp\left\{\frac{m}{2i\hbar\varepsilon}[(x_2-x_1)^2+(x_1-x_0)^2]\right\}dx_1$$

$$=\left(\frac{(2\pi i\hbar\cdot 2\varepsilon}{m}\right)^{-\frac{1}{2}}\exp\left[\frac{m}{2i\hbar\cdot 2\varepsilon}(x_2-x_0)^2\right]. \tag{3-4}$$

然后我们将这个结果乘以

$$\left(\frac{2\pi i\hbar\varepsilon}{m}\right)^{-\frac{1}{2}}\exp\left[\frac{m}{2i\hbar\varepsilon}(x_3-x_2)^2\right], \tag{3-5}$$

再对 x_2 积分．结果与式(3-4)相似，只不过 $(x_2-x_0)^2$ 变成了 $(x_3-x_0)^2$，并且两处的 2ε 都换成 3ε．这样，我们得到

$$\left(\frac{2\pi i\hbar\cdot 3\varepsilon}{m}\right)^{-\frac{1}{2}}\exp\left[\frac{m}{2i\hbar\cdot 3\varepsilon}(x_3-x_0)^2\right].$$

用这种方式可以建立一个递推过程，$n-1$ 步之后，得

$$\left(\frac{2\pi i\hbar n\varepsilon}{m}\right)^{-\frac{1}{2}}\exp\left[\frac{m}{2i\hbar\cdot n\varepsilon}(x_n-x_0)^2\right].$$

因为 $n\varepsilon=t_n-t_0$，容易看出，$N-1$ 步之后，结果与式(3-3)完全相同．

还有另一个办法．式(3-4)可以用来对那些 i 是奇数的变量 x_i 积分(假定 N 是偶数)．结果仍是像式(3-2)那样的表达式．只不过积分变量只有一半了．剩下的变量定义在时间时隔为 2ε 的点上．因此，至少在 N 是 2^k 的情况下，这样作 k 步之后，便得到了式(3-3)的结果．

问题 3-1 一粒子由 a 点到达 b 点的几率按定义应正比于传播子 $K(b,a)$ 的绝对值的平方．对于自由粒子传播子式(3-3)，这就是

$$P(b)dx=\frac{m}{2\pi\hbar(t_b-t_a)}dx. \tag{3-6}$$

显然，这是相对几率，因为对 x 全部区域的积分发散．这种特别的归一化意味着什么？证明，这相应于粒子在 a 点开始运动时的动量为任何值的可能性一样大的经典图象． 证明粒子动量在 dp 区间相应的相对几率是 $dp/2\pi\hbar$.

动量和能量 现在研究自由粒子传播子的某些含义．为了方便，令 a 表示时间和空间的原点．到达另一点 $b=(x,t)$ 的几率幅是

$$K(x,t;0,0)=\left(\frac{2\pi i\hbar t}{m}\right)^{-\frac{1}{2}}\exp\frac{imx^2}{2\hbar t}. \tag{3-7}$$

如果时间固定，几率幅随距离而变化，如图 3-1 所示，其中只画出了式(3-7)的实部.

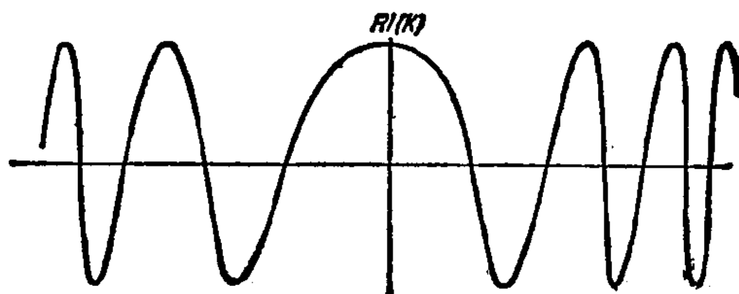


图 3-1 粒子从原点出发，经过 t 时间后到达不同距离 x 的波幅的实部．虚部(未画出来)是位相差 90° 的类似波，因此，波幅的绝对值的平方是常数．即在 x 大处，波长短，就是说，仅当经典粒子以高速运动，它才能到达 x 大的地方．一般地，波长与经典动量成反比[式(3-10)]

我们看到，离原点越远，振荡变得越快．如果 x 很大，以致发生了许多次振荡，则相继节点之间的距离几乎是常数，至少接下去的几个振荡是这样．也就是说，几率幅的性质很像一个波长缓慢变化的正弦波．求出这个波的波长 λ 是有意义

的. x 改变一个波长 λ，必然使几率幅位相增加 2π. 即

$$2\pi = \frac{m(x+\lambda)^2}{2\hbar t} - \frac{mx^2}{2\hbar t} = \frac{mx\lambda}{\hbar t} + \frac{m\lambda^2}{2\hbar t}. \qquad (3-8)$$

相对于 $x\lambda$，可以忽略量 λ^2 (即假设 $x \gg \lambda$)，我们发现，

$$\lambda = \frac{2\pi\hbar}{m(x/t)}. \qquad (3-9)$$

根据经典观点，一个粒子在时间间隔 t 内由原点运动到 x，其速度为 x/t，而动量为 mx/t. 根据量子力学的观点，指定粒子的经典动量为 $p = mx/t$ 就能充分描述运动，这时，几率幅以波长

$$\lambda = h/p \qquad (3-10)$$

在空间中变化.

我们可以更一般地证明这个关系. 假定有某种大型仪器，诸如磁分析仪，它能把给定动量 p 的粒子引到给定点. 我们将证明，每当仪器大到足以使经典物理提供一个好的近似时，到达规定点的粒子几率幅便在空间迅速变化，其波长为 h/p. 因为我们已经看到，在这种情况，传播子近似为

$$K \sim \exp\left[\frac{i}{\hbar} S_{cl}(b,a)\right]. \qquad (3-11)$$

终点位置 x_b 的改变引起经典作用量的变化. 如果此作用量比 $\hbar$ 大得多(半经典近似)，则传播子将随着 x_b 的改变而非常迅速地振荡. 端点每单位位移的位相改变量是

$$k = \frac{1}{\hbar}\frac{\partial S_{cl}}{\partial x_b}, \qquad (3-12)$$

但是，$\partial S_{cl}/\partial x_b$ 是粒子到达点 x_b 时的经典动量(参看问题 2-4). 这样，$p = \hbar k$. 量 k (波的单位距离位相的改变)称为波数，并且它是非常便于使用的. 因为波长是位相改变了 2π 的距离，所以 $k = 2\pi/\lambda$. 式(3-12)是德布罗意 (de Broglie) 公

式，它把动量与波数联系起来了，$p=\hbar k$.

下面，我们研究式(3-7)给出的自由粒子传播子随时间的变化关系. 假定我们固定距离而变化时间，传播子的实部变化如图 3-2 所示. 频率和几率幅都随 t 改变.

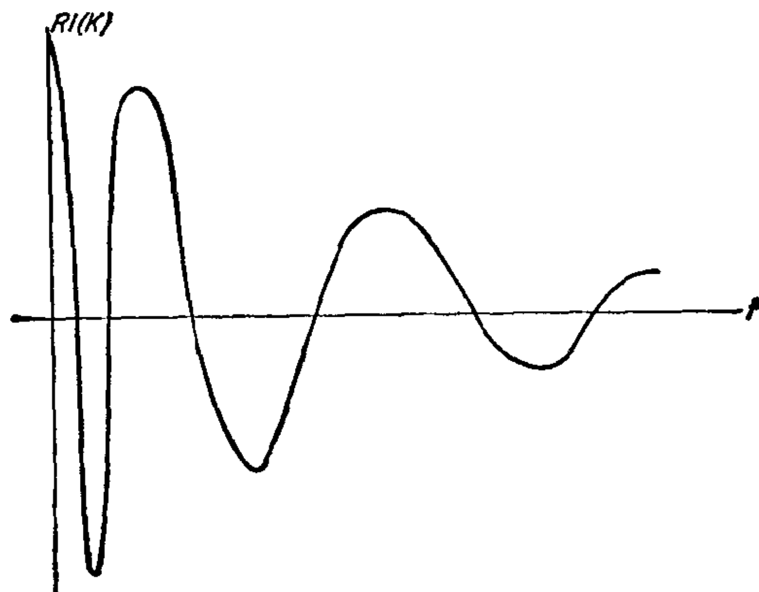


图 3-2 在给定点发现粒子的几率幅随时间的变化. 这里只画出了实部. 振荡频率正比于经典粒子在时间间隔 t 到达给定点所必须具有的能量

假设 t 很大，并且先不考虑几率幅随着 t 的变化. 振荡周期 T 定义为位相增加 2π 所需要的时间. 这样，

$$2\pi=\frac{mx^2}{2\hbar t}-\frac{mx^2}{2\hbar(t+T)}=\frac{mx^2}{2\hbar t^2}\left(\frac{T}{1+T/t}\right). \quad (3-13)$$

引入角频率 $\omega=2\pi/T$，并假设 $t\gg T$，则此式可写为

$$\omega\simeq\frac{m}{2\hbar}\left(\frac{x}{t}\right)^2. \quad (3-14)$$

因为 $m(x/t)^2/2$ 是自由粒子的经典能量，此式意味着：

$$能量=\hbar\omega. \quad (3-15)$$

像动量与波长之间的关系一样，对于任何可由经典物理充分描述的仪器，式(3-15)成立；并且像前一关系一样，它也

可以由更一般的论述得到.

参看式(3-11),端点时间 t_b 的任何变化都会引起传播子的迅速振荡. 得到的频率是

$$\omega=\frac{1}{\hbar}\frac{\partial S_{cl}}{\partial t}. \tag{3-16}$$

量 $\partial S_{cl}/\partial t$ 的经典解释是能量 E (参看问题 2-5). 于是

$$\omega=\frac{E}{\hbar}. \tag{3-17}$$

这样，用下述规则便把动量和能量的概念推广到量子力学中了:

1. 如果几率幅正比于 $\exp(ikx)$,则说粒子的动量为 $\hbar k$.

2. 如果几率幅有确定的频率，随时间变化正比于 $\exp(-i\omega t)$，则说其能量是 $\hbar\omega$.

刚才我们已经证明,在经典极限,这个规则与能量和动量的定义一致.

问题 3-2 用代入法证明,只要 t_b 大于 t_a,自由粒子传播子 $K(b,a)$ 满足微分方程

$$-\frac{\hbar}{i}\frac{\partial K(b,a)}{\partial t_b}=-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2K(b,a)}{\partial x_b^2}. \tag{3-18}$$

3-2 通过狭缝的衍射

假想的实验 我们可以用另一个更为复杂的例子进一步来研究量子力学的物理解释以及它与经典力学的关系. 假设一个粒子在 $t=0$ 时离开原点,间隔时间 T 之后,我们在一定点 x_0 处发现了它. 按经典观点，我们应该说，此粒子具有速度 $v_0=x_0/T$. 这意味着，如果粒子自由地继续前进一段时间 τ，则它应该又移动一段距离 $v_0\tau$. 为了用量子力学观点分析这点,我们试图解决下面的问题:

在 $t=0$，粒子从原点 $x=0$ 出发．在一段时间 T 以后，假定知道粒子在 x_0-b 至 x_0+b 之间． 我们问：又一段时间 τ 之后，发现粒子从 x_0 移到 x 处的几率是多少？ 可以认为，在 $t+\tau$ 时，粒子到达位置 x 的净几率幅是由原点到终点的各轨道贡献之和，只要那些轨道在 T 时刻位于 x_0-b 至 x_0+b 之间．

我们过一会儿再来计算这个问题，现在需要先议论一下这儿考虑的实验是哪种类型的实验．我们如何能够知道粒子在 x_0-b 和 x_0+b 之间通过？ 一个办法是在时刻 T 对粒子作一次观察，看它是否在 $x_0\pm b$ 之间通过． 这或许是一种最自然的方式，但是，由于粒子与观察仪器之间的复杂相互作用，这种方法往往难于详细分析，而有一个另外的实验方法则较为容易分析．

我们假设，比如说用非常强的光，在时刻 T 观察 x 轴上除了 $x_0\pm b$ 区间之外的每一处．如果我们发现了粒子，我们便停止实验．我们只考虑那些情况，其中除 $\pm b$ 区域之外的其余区域经过彻底考察，证明没有粒子．即排斥了所有那些通过距 x_0 为 $\pm b$ 的界限之外的轨道．实验情况如图 3-3 所示．于是几率幅可以写为

$$\psi(x)=\int_{-b}^{b}K(x+x_0,T+\tau;x_0+y,T)K(x_0+y,T;0,0)dy. \tag{3-19}$$

此式是按照相继事件几率幅的组合规则写出的．第一个事件是粒子从原点跑到狭缝．第二个事件是粒子由狭缝前进到 x 点．狭缝有一定的宽度，而经过狭缝的每个元间隔的通道都是沿完整路径行进的一种可能方式．这样，我们必须对狭缝的宽度积分．所有不通过狭缝的粒子都被俘获而从实验中清除；这种粒子的几率幅是不予考虑的．所有通过狭缝的粒

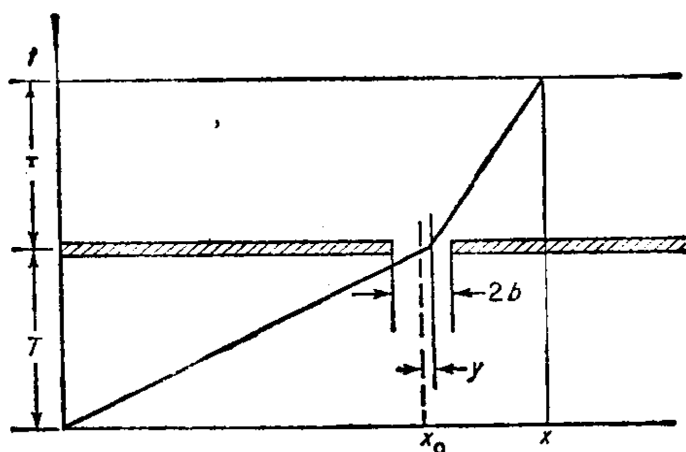


图 3-3　一个在 $t=0$ 时刻从 $x=0$ 出发的粒子，限定于 $t=T$ 时刻通过 $x-b$ 到 $x+b$ 之间．我们希望计算出 τ 秒之后（即在 $t=T+\tau$ 时）在某点 x 发现这个粒子的几率．按照经典定律，粒子必将在 $x_0(\tau/T)+b(1+\tau/T)$ 和 $x_0(\tau/T)-b(1+\tau/T)$ 之间，即在原来狭缝的直线的延长线之间．然而，量子力学定律表明，这样的粒子出现在这种经典界限之外的几率不为零．

我们不可能仅仅应用自由粒子运动定律来研究这个问题，因为实际上粒子受狭缝约束．因此，我们把这个问题分成两个相继的自由粒子运动．第一个是粒子在 $t=0$ 时从 $x=0$ 出发而在 $t=T$ 时到达 $x=x_0+y$ 点，其中 $|y|\leqslant b$．第二个是粒子由 $t=T$ 时的 x_0+y 点到 $t=T+\tau$ 时的 x 点．总几率幅是这样两种自由粒子传播子乘积的积分，如式 (3-19) 所示

子像自由粒子一样运动，其传播子由式（3-3）给出．于是，几率幅是

$$\psi(x)=\int_{-b}^{b}\left(\frac{2\pi i\hbar\tau}{m}\right)^{-\frac{1}{2}}\left\{\exp\left[\frac{im(x-y)^2}{2\hbar}\right]\right\}\cdot\left(\frac{2\pi i\hbar T}{m}\right)^{-\frac{1}{2}}\left\{\exp\left[\frac{im(x_0+y)^2}{2\hbar T}\right]\right\}dy. \tag{3-20}$$

这个积分可以用菲涅耳积分表示．这样的表述包含了我们所探求的物理结果，但是由于菲涅耳积分形式的数学复杂性，物理结果很难看出．为了不让数学复杂性扰乱物理结果，我们将建立另一个不同的、但类似的表达式，它会导致较简单的数学形式．

高斯型狭缝　我们引入函数 $G(y)$ 作为被积函数的一个因子．如果这个函数定义为．在 $y=-b$ 和 $y=b$ 之间等于 1，而在其他地方等于零，则积分限可以扩展到无限而对结果不会有任何影响．于是，

$$\phi(x)=\int_{-\infty}^{\infty}\frac{mG(y)}{2\pi i\hbar\sqrt{\tau T}}\left(\exp\left\{\frac{im}{2\hbar}\left[\frac{(x-y)^2}{\tau}+\frac{(x_0+y)^2}{T}\right]\right\}\right)dy, \tag{3-21}$$

式中

$$G(y)=\begin{cases}1 & \text{当 } -b\leqslant y\leqslant b,\\ 0 & \text{当 } |y|>b.\end{cases}$$

如果不是这样，而定义 $G(y)$ 为一个高斯型函数，则

$$G(y)=\exp(-y^2/2b^2). \tag{3-22}$$

这个函数的形状如图 3-4 所示．这个曲线的等效宽度与参数

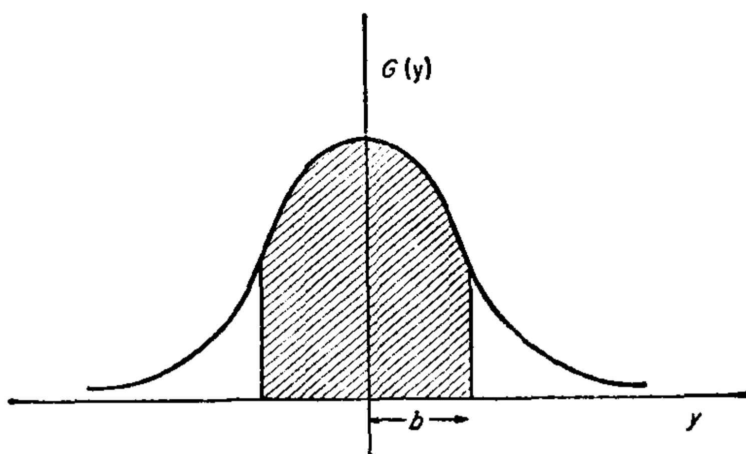


图 3-4　高斯型函数 $G(y)=e^{-y^2/2b^2}$ 的形状．这个曲线的形状与具有标准偏离 b 的正则分布的形状相同

b 有关．对于这个特定函数，曲线之下的面积大约有三分之二位于 $-b$ 和 $+b$ 之间．

我们不知道如何为我们的假想实验设计金属零件，使之产生这种高斯型狭缝．然而，概念上没有困难．现在的情况

是，粒子在时刻T以正比于函数 $G(y)$ 的相对几率幅沿 x 轴分布(相对几率正比于$[G(y)]^2$)．若粒子按经典规律运动，则我们可以期望，在间隔时间 τ 之后会发现，它们类似地以x_0之后距离 x_1为新中心沿 x 轴分布，x_1和变宽了的宽度参数 b_1由下式给出：

$$x_1=\left(\frac{x_0}{T}\right)\tau,\quad b_1=b\left(1+\frac{\tau}{T}\right), \tag{3-23}$$

如图 3-5 所示．

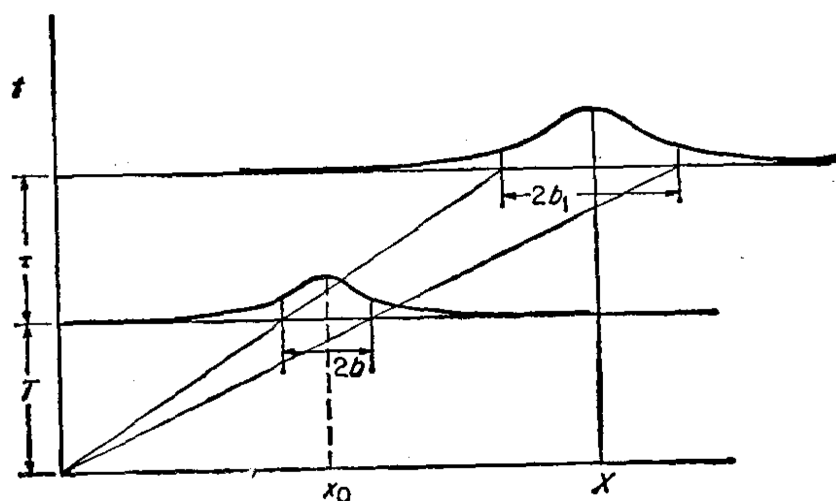


图 3-5 粒子通过高斯型狭缝运动的路径．如果粒子服从经典运动定律，则粒子在 $T+\tau$ 时刻的分布会与其在T时刻的分布具有同样形状． 其差别只是前者的展宽与飞行时间成正比．分布的特征宽度会从 $2b$ 增加到 $2b_1=2b(1+\tau/T)$．而根据量子力学运动规律，实际的展宽比它要大

用这种高斯型狭缝，几率幅的表达式是

$$\begin{aligned}\psi(x)=\int_{-\infty}^{\infty}\frac{m}{2\pi i\hbar\sqrt{\tau T}}\Big\{\exp\Big[\frac{im}{2\hbar}\left(\frac{x^2}{\tau}+\frac{x_0^2}{T}\right)\\+\frac{im}{\hbar}\left(-\frac{x}{\tau}+\frac{x_0}{T}\right)y+\Big(\frac{im}{2\hbar\tau}\\+\frac{im}{2\hbar T}-\frac{1}{2b^2}\Big)y^2\Big]\Big\}dy.\end{aligned} \tag{3-24}$$

这个积分的形式为

$$\int_{-\infty}^{\infty}[\exp(\alpha x^2+\beta x)]dx=\sqrt{\frac{\pi}{-\alpha}}\exp-\frac{\beta^2}{4\alpha}$$

$$\text{当}\ \mathrm{Re}(\alpha)\leqslant 0, \tag{3-25}$$

配好指数的平方便可完成这个积分. 于是,几率幅变为

$$\begin{aligned}\psi(x)=&\sqrt{\frac{m}{2\pi i\hbar}}\left[T\tau\left(\frac{1}{T}+\frac{1}{\tau}+\frac{\hbar i}{b^2m}\right)\right]^{-\frac{1}{2}}\\&\cdot\exp\left[\frac{im}{2\hbar}\left(\frac{x^2}{\tau}+\frac{x_0^2}{T}\right)\right.\\&\left.-\frac{(im/\hbar)^2[(-x/\tau)+(x_0/T)]^2}{4(im/2\hbar)[(1/\tau)+(1/T)+(\hbar i/b^2m)]}\right].\end{aligned} \tag{3-26}$$

由原点到狭缝中心的经典速度为 $v_0=x_0/T$. 当我们用此作替换并重排某些项,几率幅的表达式就变成

$$\begin{aligned}\psi(x)=&\sqrt{\frac{m}{2\pi i\hbar}}\left(T+\tau+T\tau\frac{hi}{mb^2}\right)^{-\frac{1}{2}}\\&\cdot\exp\left[\frac{im}{2\hbar}\left(v_0^2T+\frac{x^2}{\tau}\right)\right.\\&\left.+\frac{(m^2/2\hbar^2\tau^2)(x-v_0\tau)}{(m/\hbar)[(i/T)+(i/\tau)]-1/b^2}\right].\end{aligned} \tag{3-27}$$

我们首先考虑粒子到达 x 轴各个点的相对几率. 这个几率正比于几率幅绝对值的平方. 幅角为虚数的指数函数的绝对值等于 1. 于是,通过有理化式(3-27)中的第二个因子和后一指数的分母,我们得到

$$P(x)dx=\frac{m}{2\pi\hbar T}\frac{b}{\Delta x}\exp\left[\frac{-(x-v_0\tau)^2}{(\Delta x)^2}\right]dx, \tag{3-28}$$

其中我们已经用了替换

$$(\Delta x)^2=b^2\left(1+\frac{\tau}{T}\right)+\frac{\tau^2\hbar^2}{m^2b^2}=b_1^2+\frac{\tau^2\hbar^2}{m^2b^2}.$$

$$(3\text{-}29)$$

正如我们所期望的，几率分布呈现出以式（3-23）的点 $x_1 = v_0\tau$ 为中心的高斯型曲线．然而，分布的延展 Δx 大于所预期的式(3-23)的 b_1．这点可用下述方式解释．假设 a_1 和 a_2 是两个独立的无规变量，它们与其平均值的方均根偏差分别是 α_1 和 α_2．那末，若 $a_3 = a_1 + a_2$，则 a_3 与其平均值的方均根偏差是 $\alpha_3 = (\alpha_1^2 + \alpha_2^2)^{\frac{1}{2}}$．现在，特定分布的方均根偏差是分布延展或分布宽度的量度．事实上，对于高斯型分布 $\exp(-x^2/2b^2)$，方均根是 b．

于是，在目前情况下我们发现，量子力学系统表现为似乎它还有一个额外的无规变量 x_1，这个 x_1 的方均根偏差是

$$\Delta x_1 = \frac{\hbar\tau}{mb}. \tag{3-30}$$

有物理意义的正是这个额外偏差 Δx_1（或展宽），而不是那个表面上看来是额外的变量 x_1．由于其中包含了常数 $\hbar$，很清楚，从性质上讲，这一项是量子力学的，这项对于质量小的粒子和狭缝很窄的情况都是重要的．

这样，量子力学告诉我们，小粒子通过狭缝后，其位置不确定．这个不确定量 Δx_1 正比于从所通过的狭缝到下一个观察点的时间间隔 τ．如果我们引入经典速度概念，则可以说，通过狭缝会引起速度不确定，其大小为

$$\delta v = \frac{\hbar}{mb}. \tag{3-31}$$

我们可以取狭缝宽度参数 $2b$ 为粒子通过这个狭缝时位置不确定性的度量．若把这个不确定记为 δx，并把乘积 mv 记作 p，则式(3-31)变为

$$\delta p \delta x = 2\hbar. \tag{3-32}$$

我们又一次得到了测不准原理的一种陈述．它说明，尽

管经典上讲，可以知道速度，然而它却对将来的位置带来新增加的不确定性，似乎通过宽度为 δx 的狭缝时会引起一个无规动量. 若用经典概念定性地描述量子力学的结果，则可以说，知道了位置，就会引起动量不确定.

式(3-28)中出现在指数前面的因子的情况又如何呢? 如果我们将这个表达式对从 $-\infty$ 到 $+\infty$ 的 x 的整个区域积分，结果为

$$P(\text{任何 } x)=\frac{m}{2\pi\hbar T}b\sqrt{\pi}. \tag{3-33}$$

这必然是粒子通过狭缝的几率，因为这正是并且只是对那些通过狭缝的粒子积分. 不过我们还有另一种方法可以得到这个结果. 假设我们取传播子 $K(x_0+y,T;0,0)$ 的模方，这个传播子包括了式(3-20)中积分的后一半. 这恰是粒子到达这个狭缝的点 x_0+y 的单位距离上的几率. 它是

$$P(x_0+y)=\frac{m}{2\pi\hbar T}dy. \tag{3-34}$$

这个几率与狭缝上的位置无关. 于是，若我们将其乘以狭缝的宽度，便得到粒子到达狭缝的总几率. 这意味着，高斯型狭缝的等效宽度是 $\sqrt{\pi}\,b$. 若我们使用原来的锐边狭缝，则会发现，等效宽度是 $2b$.

问题 3-3 将式(3-20)中的几率幅平方，再对 x 积分，证明: 通过原狭缝的几率是

$$P(\text{通过})=\frac{m}{2\pi\hbar T}2b. \tag{3-35}$$

此问题中会出现积分

$$\int_{-\infty}^{\infty}\exp(iax)dx. \tag{3-36}$$

这是 a 的狄拉克 δ 函数的积分表示[1]。

这样，量子力学结果与下述概念一致，即粒子通过一个狭缝的几率等于粒子到达这个狭缝的几率。

动量和能量 下面我们将再一次证实，当动量确定时，几率幅变化正比于 $\exp(ikx)$。我们回过头来详细研究式(3-26)中给出的几率幅。这次我们尽量安排实验条件，以便尽可能精确地知道粒子通过狭缝之后的速度。

完全与任何量子力学的考虑无关，速度本来就有一经典不确定性 b/T。对于任何给定的狭缝宽度，我们只要选择 T 非常大，总可以使这个不确定性小得可忽略不计。我们还可以取 x_0 特别大，以致平均速度 $x_0/T = v_0$ 不会趋于零。将 v_0 和 τ 看作常数，在大 T 极限下，几率幅的表达式为

$$\psi(x) \simeq \frac{\text{常 数}}{\sqrt{1 + \tau\hbar/2mb^2}} \exp\left[\frac{imx^2}{2\hbar\tau} + \frac{m^2(x - \tau v_0)^2}{4\hbar^2\tau^2(im/2\hbar\tau - 1/2b^2)}\right]. \tag{3-37}$$

下面我们必须安排得使动量的量子力学不确定性 $\hbar/b$ 很小。即我们取 b 很大，可以忽略 $1/b^2$。于是可将几率幅写为

$$\psi(x) \simeq \text{常数} \exp\left(\frac{imv_0}{\hbar}x - \frac{imv_0^2}{2\hbar}\tau\right). \tag{3-38}$$

这是一个重要的结果。它表明，若安排好实验，使我们知道粒子的动量就是 p，则在 t 时刻，粒子到达 x 点的几率幅是

$$\psi(x) \simeq \text{常数} \exp\left(\frac{i}{\hbar}px - \frac{i}{\hbar}\frac{p^2}{2m}t\right). \tag{3-39}$$

注意，这是有确定波数 $k = p/\hbar$ 的波。并且它有确定的频率 $\omega = p^2/2m\hbar$。这意味着，可以说，动量为 p 的自由粒子有确定

1) 参看附录中的积分表或 L. I. Schiff, Quantum Mechanics, 2d ed., p. 50—52, McGraw-Hill, New York, 1955.

的量子力学能量(定义为 $\hbar$ 乘以频率) $p^2/2m$，它恰好等于经典力学中相应的量.

到达任何特定点 x 的几率(正比于几率幅的模方)在此情况下与 x 无关. 这样，确切地了解速度便意味着完全不知道位置. 在一个能精确得知速度的实验中，我们会完全失去精确预言位置的可能性. 我们已经看到,反过来也是正确的.由于存在量子力学展宽（它反比于狭缝宽度 $2b$)，精确知道位置,就会预先排除任何关于速度的知识. 于是,若已知它在那儿,就不能说清它跑得多快；若已知它跑得多快，则就不能说出它在那儿. 这又是一个说明测不准原理的例子.

3-3 锐边狭缝的结果

抛开极限情形,我们转向下述情况,其狭缝宽度与量子力学展宽在大小上可以相比，而且运动时间和距离都不是极端大.已经看到,高斯型狭缝导致高斯型分布. 若我们使用更现实的锐边狭缝,并得到菲涅耳积分结果,则在通过狭缝后时刻 t 的分布几率如图 3-6 所示.

分布用下式表示

$$P(x)dx = \frac{m}{2\pi\hbar(\tau+T)}\frac{1}{2}[C(u_1)-C(u_2)]^2 + \frac{1}{2}[S(u_1)-S(u_2)]^2dx, \tag{3-40}$$

其中

$$\begin{aligned} u_1 &= \frac{x-\tau v_0-b(1+\tau/T)}{(\pi\hbar\tau/m)(1+\tau/T)}, \\ u_2 &= \frac{x-\tau v_0+b(1+\tau/T)}{(\pi\hbar\tau/m)(1+\tau/T)}, \end{aligned} \tag{3-41}$$

而 $C(u)$ 和 $S(u)$ 是菲涅耳积分的实部和虚部.这个几率分布中的头一个因子就是式(2-6)给出的自由粒子几率分布. 剩

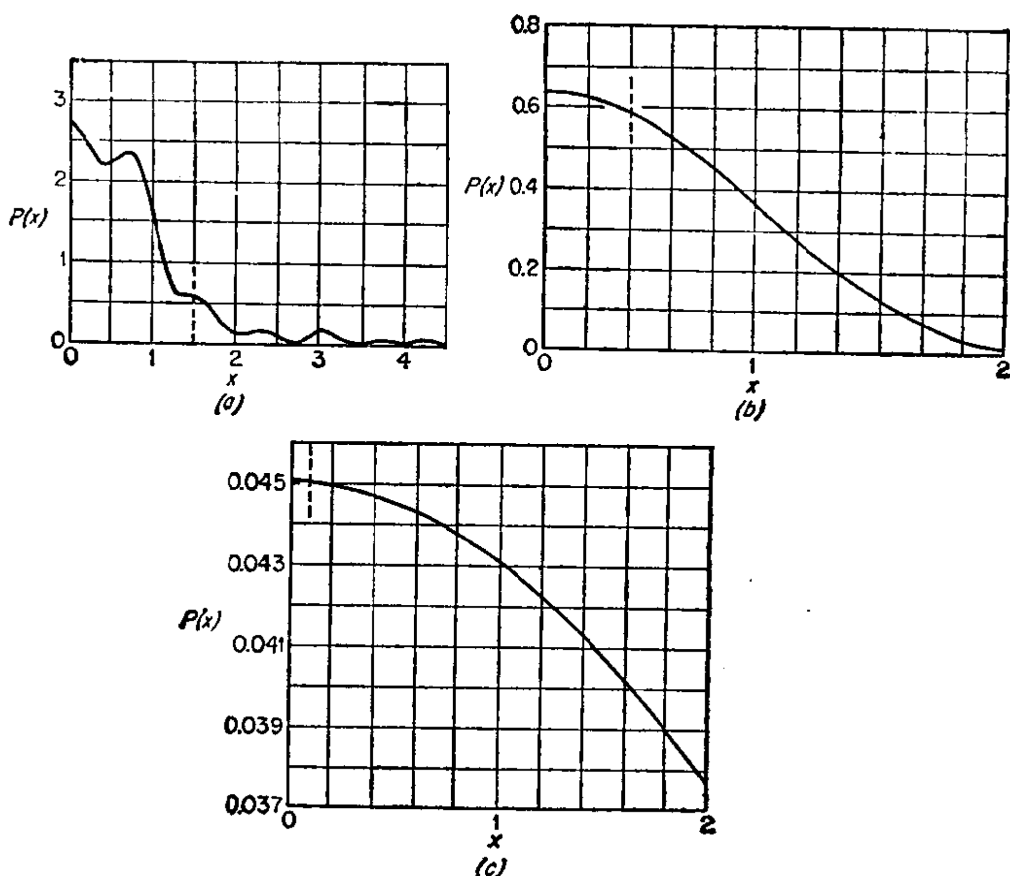


图 3-6　这三个曲线表明了通过不同宽度的锐边狭缝的电子分布.每一图中,经典预言宽度 $b_1 = b(1 + \tau/T)$ 的位置用虚垂线标出. 选了三个不同的经典宽度 b_1 与量子力学展宽 Δx_1 的比值: 曲线 (a), $b_1/\Delta x_1 = 15$; 曲线 (b), $b_1/\Delta x_1 = 1$; 曲线 (c), $b_1/\Delta x_1 = 1/15$. 在每种情况下,分布的展宽都超过了经典宽度. 分布的方均根宽度近似正比于 $\Delta x = [(\Delta x_1)^2 + (b_1)^2]^{1/2}$

下的因子包括了菲涅耳积分[1]的实部虚部的一种组合. 这个因子正是图 3-6 所示的曲线变化的原因.

这样,对于两种狭缝,一般的结果是相同的. 发现粒子的最可几位置都在狭缝的经典投影之间. 在此区域之外,还有量子力学展宽.

我们已经把这个问题当作是两个分开运动的组合来处理.首先,粒子跑到狭缝,然后再从狭缝跑到观察点.看起来运

1) 参看 E. Jahnke 和 F. Emde, Tables of Functions, Dover Publication, Inc., New York, 1943.

动在狭缝处不相连结了，因而有人会问，如此分段运动的粒子怎样“记住”了自己的速度并大体向着经典物理所预言的方向运动呢？或者换一个方式讲，如何使狭缝更窄，以致引起“丧失记忆”，直到在极限情况下粒子的各种速度都是同样可能的呢？

为理解这点，我们来研究到达狭缝的几率幅．这恰是式(3-3)给出的自由粒子的几率幅，其中 $x_a = t_a = 0$，$x_b = x_0 + y$，$t_b = T$．当横移狭缝（改变 y）时，几率幅的实部和虚部都正弦式地变动．正如我们已经看到的，这一变动的波长与动量有关[参看式(3-10)]．后继运动是这些波之间像光一样干涉的结果．这种干涉在经典物理预言的方向上一般是相长干涉，而在其他方向上一般是相消干涉．

如果跨过狭缝有许多个波长（即狭缝很宽），则形成的干涉图样十分尖锐，运动近似是经典的．但若狭缝非常窄，甚至不能包含一个完整的波长．那么，就不再有任何能产生干涉的振荡，速度的信息也失去了．这样，在狭缝宽度趋于零的极限情况下，粒子的各种速度都是同样可能的．

3-4 波函数

通过紧随着粒子运动的方式，我们已经得到了它到达某一特定时空点的几率幅．然而，对以前的运动不进行任何特殊的讨论，而只考虑到达一个特定地点的几率幅常常是很有用的．这样，我们可以说，$\psi(x,t)$ 是由过去某种状态（也许未明确指出）到达 (x,t) 的总几率幅．这样的几率幅与我们已经研究过的有同样的几率特性；即于时刻 t 在 x 点发现粒子的几率是 $|\psi(x,t)|^2$．我们将这类几率幅称为波函数．它与我们以前研究过的几率幅之间的差别只是符号不同而已．人们常听到一种说法：系统处于 ψ 态．这就是“系统可用波

函数 ψ 描述"的另一种说法.

因此,传播子 $K(x_2,t_2;x_1,t_1)=\psi(x_2,t_2)$ 实际上是一种波函数,是达到 (x_2,t_2) 的几率幅. 特别是,记号 $K(x_2,t_2;x_1,t_1)$ 给了我们更多的信息: 这个几率幅是粒子来源于 (x_1,t_1) 那种特殊情况下的几率幅. 也许 (x_1,t_1) 这个信息与问题无关,保留其标记没有意义. 于是,我们只使用波函数记号 $\psi(x_2,t_2)$.

因为波函数是一个几率幅,它服从时间上相继事件几率幅的组合规律. 于是,由式(2-31)对所有点 (x_1,t_1) 成立可见,波函数满足积分方程

$$\psi(x_2,t_2)=\int_{-\infty}^{\infty}K(x_2,t_2;x_3,t_3)\psi(x_3,t_3)dx_3. \quad (3\text{-}42)$$

这个结果可以用物理语言叙述如下. 到达 (x_2,t_2) 点的总几率幅[即 $\psi(x_2,t_2)$] 是到达 (x_3,t_3) 点的总几率幅 [即 $\psi(x_3,t_3)$] 乘以由点 3 跑到点 2 的几率幅 [即 $K(x_2,t_2;x_3,t_3)$],再对 x_3 的所有可能值求和或积分. 这意味着,粒子全部过去历史的影响可以用一个函数来表示. 若我们忘了我们所知的粒子的一切,但只要知道它在某个别时刻的波函数,我们就能计算那一时刻以后粒子可能发生的一切. 历史对世界将来的所有影响可以由单个巨大的波函数得到.

问题 3-4 假若一个自由粒子在 $t=0$ 时刻具有确定的动量(即波函数为 $Ce^{ipx/\hbar}$). 借助于式(3-3)和(3-42)证明: 在以后某时刻,这个粒子仍有同一固定的动量(即波函数通过函数 $e^{ipx/\hbar}$ 与 x 相关),并且随时间的变化正比于 $e^{(-ip^2/2m\hbar)t}$. 这意味着粒子有确定的能量 $p^2/(2m)$.

问题 3-5 应用问题 3-2 的结果和式(3-42)证明: 波函数满足方程

$$-\frac{\hbar}{i}\frac{\partial\psi}{\partial t}=-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2}, \quad (3\text{-}43)$$

这是自由粒子的薛定谔方程.

3-5 高斯型积分

我们完成了这章的物理部分，现在进行数学处理. 我们将引入一些新的数学技术来协助我们计算在某些情况下的路径的和.

最简单的路径积分是其中所有变量在指数上至多出现二阶的那些积分. 我们将称其为高斯型积分. 在量子力学中，这相当于下述情形：其中作用量 S 涉及路径 $x(t)$ 只到其二次幂.

为了演示此方法如何在这种情形下起作用，考虑其拉氏量为下述形式的粒子：

$$L = a(t)\dot{x}^2 + b(t)\dot{x}x + c(t)x^2 + d(t)\dot{x} + e(t)x + f(t). \tag{3-44}$$

作用量是这个函数在两个固定端点之间对时间积分. 实际上，这种形式的拉氏量比所需要的稍微更普遍一些. 通过分部积分，因子 $\dot{x}$ 可以从含它一次的项中去掉，不过这事对我们当前的目的是不重要的. 我们希望决定

$$K(b,a) = \int_a^b \exp\left[\frac{i}{\hbar}\int_{t_a}^{t_b} L(\dot{x},x,t)\right]\mathscr{D}x(t), \tag{3-45}$$

其中积分遍及所有从 (x_a,t_a) 到 (x_b,t_b) 的路径.

当然，可以用前面已经描述过的方法来完成这个遍及所有路径的积分，这个方法是把区间分成短的时间元等等. 此方法之所以行得通是由于，这个被积函数是变量 $\dot{x}$ 和 x 的二次型的指数函数. 这样的积分总是可以做出来的. 但是我们不去做这个冗长的计算，因为我们可以通过下述方式决定传播子的最重要的特性.

令 $\bar{x}(t)$ 表示所指定的端点之间的经典路径. 这个路径

是作用量 S 为极值的路径. 在此记号中,我们已用到

$$S_{cl}[b,a]=S[\bar{x}(t)].\qquad(3-46)$$

我们可以用 $\bar{x}$ 和一个新变量 y 来表示 x:

$$x=\bar{x}+y.\qquad(3-47)$$

这就是说,我们现在不用到任意坐标轴的距离 $x(t)$ 来定义路径上的点, 而用与经典路径的偏差 $y(t)$ 来度量这个点,如图 3-7 所示.

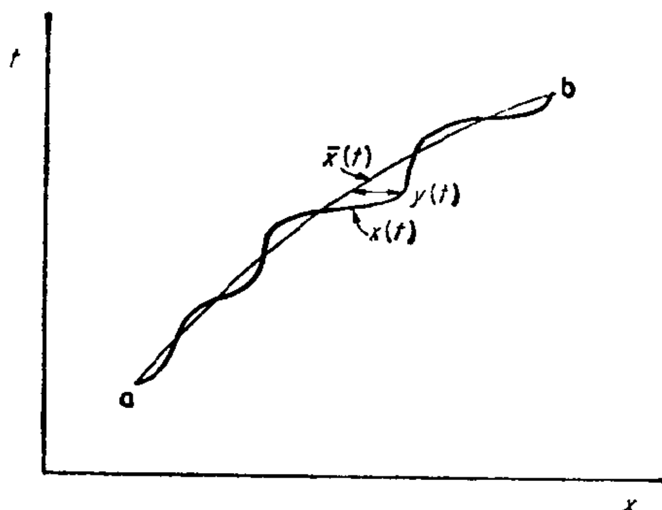


图 3-7 经典路径 $\bar{x}(t)$ 和某些可能的路径 $x(t)$ 之间的差是函数 $y(t)$. 因为这些路径必须到达同样的端点,所以 $y(t_a)=y(t_b)=0$. 在这两个端点之间, $y(t)$ 可以取任何形式. 由于经典路径是完全固定的,于是,其他路径 $x(t)$ 的任何变化等价于差 $y(t)$ 的相应变化. 这样,在路径积分中,路径微分 $\mathscr{D}x(t)$ 可以用 $\mathscr{D}y(t)$ 代替, 路径 $x(t)$ 可以代之以 $\bar{x}(t)+y(t)$. 在这种形式中, $\bar{x}(t)$ 在整个积分路径是常数. 而且新的路径变量 $y(t)$ 在两端点只限取零值. 这个代替使得路径积分与端点位置无关

在每一时刻 t, 变量 x 和 y 差一常数 $\bar{x}$ (当然, 对于不同的 t 值, 它有不同的值). 因此, 很清楚, 在小时间间隔情况下, 对于每个特定点 t_i 有 $dx_i=dy_i$. 一般我们可以说, $\mathscr{D}x(t)=\mathscr{D}y(t)$.

作用量的积分可以写为

$$S[x(t)] = S[\bar{x}(t) + y(t)]$$
$$= \int_{t_a}^{t_b} [a(t)(\dot{\bar{x}}^2 + 2\dot{\bar{x}}\dot{y} + \dot{y}^2) + \cdots] dt. \tag{3-48}$$

若把所有不含 y 的项集中起来，得到的积分恰是 $S[\bar{x}(t)]=S_{cl}$. 把所有含 y 一次方的项集中起来，得到的积分等于零. 可以通过实际完成积分（要包括一些分部积分）来证明这一点；然而，因为我们已经知道结果是正确的，因此这种计算是不必要的. 函数 $\bar{x}(t)$ 正是由这个要求确定的，也就是说，$\bar{x}$ 是如此选择的，要使在路径围绕 $\bar{x}$ 变化时，近似到第一阶，S 没有变化. 剩下的项全是 y 的二阶项. 容易把它们挑出来，于是我们可以写出

$$S[x(t)] = S_{cl}[b, a] + \int_{t_a}^{t_b} [a(t)\dot{y}^2 + b(t)\dot{y}y + c(t)y^2] dt. \tag{3-49}$$

这个路径积分与经典路径无关，所以传播子可写为

$$K(b,a) = e^{(i/\hbar)S_{cl}[b,a]} \cdot \int_0^0 \left(\exp\left\{\frac{i}{\hbar}\int_{t_a}^{t_b} [a(t)\dot{y}^2 + b(t)\dot{y}y + c(t)y^2] dt\right\}\right) \cdot \mathscr{D}y(t). \tag{3-50}$$

因为所有路径 $y(t)$ 都始于并终于 $y=0$ 的点，所以在端点，路径积分只能是时间的函数. 这意味着，传播子可写为

$$K(b,a) = \exp\left(\frac{i}{\hbar} S_{cl}[b,a]\right)F(t_a,t_b), \tag{3-51}$$

于是 K 被确定到只差一个 t_a 和 t_b 的函数. 特别是，它与空间变量 x_a 和 x_b 的依赖关系完全计算出来了. 应该看到，传播子与线性项系数 $d(t)$ 和 $e(t)$ 以及剩下的系数 $f(t)$ 之间的依赖关系也完全算出来了.

看来这是路径积分的各种方法的特征；大量的处理工作

可用某些一般方法完成，但是常有一些相乘的因子不能完全确定。必须用解的某些其他已知性质来确定它，比如用式(2-31)来确定。

值得注意，对于 S 是二次型的情形，近似表达式 $K \sim \exp \times (iS_{cl}/\hbar)$ 是精确成立的。

问题 3-6 由于自由粒子拉氏量是二次型的，证明(问题 2-1)

$$K(b,a) = F(t_b,t_a)\exp \frac{im(x_b - x_a)^2}{2\hbar(t_b - t_a)}, \tag{3-52}$$

并用论述来证明 F 只可能与时间的差值有关 $F(t_b - t_a)$。

问题 3-7 关于 F 的进一步的信息可以由式(2-31)表示的性质获得。首先注意，问题 3-6 的结果意味着 $F(t_b - t_a)$ 可以写成 $F(t)$，其中 t 是时间间隔 $t_b - t_a$。通过在式(3-52)中应用这种形式的 F，再代入式(2-31)，用 $F(t)$ 和 $F(s)$ 表示 $F(t+s)$，其中 $t = t_b - t_c$，$s = t_c - t_a$。证明，若将 F 写为

$$F(t) = \sqrt{\frac{m}{2\pi i\hbar t}}\, f(t), \tag{3-53}$$

则新函数 $f(t)$ 必然满足

$$f(t+s) = f(t)f(s). \tag{3-54}$$

这意味着，$f(t)$ 必定具有下述形式：

$$f(t) = \exp(at), \tag{3-55}$$

其中 a 可以是复数，即 $a = \alpha + i\beta$。由我们至此所建立的原则出发，很难得到关于函数 $f(t)$ 的进一步的信息。然而，按式(2-21)中的定义而特殊选定的归一化常数 A 意味着，近似到 ε 的第一阶有 $f(\varepsilon) = 1$。这相应于在式(3-55)中令 a 等于零。$F(t)$ 的结果与式(3-3)一致。

由这个例子清楚地看出，路径积分的一些重要性质可以容易地得出，即使被积函数可能是个复杂函数。只要被积函数是一个仅包含二阶以下路径变量的指数函数，完全的解便可以求得，可能只差某个相乘因子。这点不论变量数目多少都是成立的。例如，形如下式的路径积分

$$\int_a^b \int_c^d \cdots \int_k^l \exp\{E[x(t), y(t), \cdots, z(t)]\} \mathscr{D}x(t) \mathscr{D}y(t) \cdots \times \mathscr{D}z(t) \tag{3-56}$$

就包含 $\exp(E_{cl})$ 作为它的重要因子，其中 E_{cl} 是受边界条件约束的 E 的极值．唯一的限制是，E 是 x、y 等变量的二次函数．剩下的因子是路径端点时间的函数．对于我们将要研究的大多数路径积分，重要的信息包含在指数项中而不在后面的因子中．事实上，在大多数情形中，我们甚至发现，没有必要去求出后面的这个因子．在后面各章中，会经常应用这种解路径积分的方法．

3-6 势场中的运动

一个简单应用是经典极限情形，其中作用量 S 比普朗克常数 $\hbar$ 大得多．正如我们已经指出过的那样，对这种情形，传播子 K 近似地正比于 $\exp(-iS_{cl}/\hbar)$．现在我们可以偏重于数学观点来看这个近似的根据．只有那些十分接近经典路径 $\bar{x}$ 的路径才是重要的，于是我们做替换 $x = \bar{x} + y$．现在若粒子通过势 $V(x)$，我们可以写

$$V(x) = V(\bar{x} + y) = V(\bar{x}) + yV'(\bar{x}) + \frac{y^2}{2} V''(\bar{x}) + \frac{y^3}{6} V'''(\bar{x}) + \cdots, \tag{3-57}$$

其中撇表示对 x 微商，而所有微商都是沿经典路径 $\bar{x}$ 求值．只有 y 值小的路径才是重要的，假设 V 是足够光滑的函数，以致我们可以略去 y^3 和更高阶的项．这就是说，我们假设与保留的项相比，y^3V''' 和所有高阶项可以忽略．

在此假设下，被积函数可以表示为 y 的二次型．事实上，因为 $\bar{x}$ 使 S 取极值，所以可写成 $S = S_{cl} + y$ 的二阶项．在

此结果中，重要的项是 $\exp(iS_{cl}/\hbar)$，当然，其中 S_{cl} 只包含沿经典路径的势 $V(\bar{x})$. 剩下对 y 的积分从零到零，并且是式 (3-50) 中最后一个因子的形式. 它提供一个光滑函数作为 $\exp(iS_{cl}/\hbar)$ 的因子.

除了经典极限情况外，在另外一些情况中，这个结果也是对的. 例如，假设 V 是 x 的二次函数，则由于在式 (3-57) 的 V 展开式中不再有高于二阶的幂，因此，上述解是精确的. 下面问题中给出了一些这类例子. 作为另一个例子，假设 V 是一个缓慢变化的函数. 具体讲，若第三阶和更高阶导数非常小，则上面给出的结果是非常精确的近似. 在量子力学中，这种特定情况称为 WKB 近似.

还有另一些情况，其中这个近似也是好的. 假设运动的总时间间隔非常短. 若一个粒子沿着一个十分不同于经典路径的路径运动，则它必然有一个非常大的额外速度(为了能在极短时间间隔内由初始点跑出又再回到终点). 额外的动能正比于这个大速度的平方，作用量包含近似正比于这个动能乘以时间间隔(即速度的平方乘以时间间隔)的一项. 这种路径的作用量会很大，并且非常靠近的相邻路径几率幅的位相会有很大的改变. 在这种情形中，略去 V 展开式中的高阶项也是合理的.

问题 3-8 谐振子的拉氏量是

$$L = \frac{m}{2}\dot{x}^2 - \frac{m\omega^2}{2}x^2. \tag{3-58}$$

证明所得的传播子是 (参看问题 2-2)

$$K = F(T)\exp\left\{\frac{im\omega}{2\hbar\sin\omega T}\left[(x_a^2 + x_b^2)\cos\omega T - 2x_a x_b\right]\right\}, \tag{3-59}$$

式中 $T = t_b - t_a$. 注意，相乘函数 $F(T)$ 的显式并没有得出来. 用其他方法可以获得它，并且对于谐振子，它是 (参看节 3-7)

$$F(T)=\left(\frac{m\omega}{2\pi i\hbar\sin\omega T}\right)^{1/2}. \tag{3-60}$$

问题 3-9 找出在常数外场 f 中运动的粒子的传播子，其拉氏量为

$$L=\frac{m}{2}\dot{x}^2+fx. \tag{3-61}$$

结果是

$$K=\left(\frac{m}{2\pi i\hbar T}\right)^{1/2}\exp\frac{i}{\hbar}\left[\frac{m(x_b-x_a)^2}{2T}+\frac{1}{2}fT(x_a+x_b)-\frac{f^2T^3}{24}\right]. \tag{3-62}$$

其中 $T=t_b-t_a$。

问题 3-10 在 z 方向上恒定的外磁场中运动的粒子带电荷 e，质量是 m，其拉氏量为

$$L=\frac{m}{2}(\dot{x}^2+\dot{y}^2+\dot{z}^2)+\frac{eB}{2c}(x\dot{y}+y\dot{x}). \tag{3-63}$$

证明：所得的传播子是

$$K=\left(\frac{m}{2\pi i\hbar T}\right)^{3/2}\left(\frac{\omega T/2}{(\sin\omega T/2)}\right)\exp\left(\frac{im\omega}{2\hbar}\left\{\frac{(z_b-z_a)^2}{T}+\frac{\omega}{2}\cot\frac{\omega T}{2}\left[(x_b-x_a)^2+(y_b-y_a)^2\right]+\omega(x_ay_b-x_by_a)\right\}\right), \tag{3-64}$$

其中 $T=t_b-t_a$，$\omega=eB/mc$。

问题 3-11 假定问题 3-8 中的谐振子被外力 $f(t)$ 驱动，其拉氏量为

$$L=\frac{m}{2}\dot{x}^2-\frac{m\omega^2}{2}x^2+f(t)x. \tag{3-65}$$

证明：所得的传播子是

$$K=\sqrt{\frac{m\omega}{2\pi i\hbar\sin\omega T}}\exp\left(\frac{i}{\hbar}S_{cl}\right),$$

其中

$$S_{cl}=\frac{m\omega}{2\sin\omega T}\left[(\cos\omega T)(x_b^2+x_a^2)-2x_bx_a\right.$$

$$+\frac{2x_b}{m\omega}\int_{t_a}^{t_b} f(t)\sin\omega(t-t_a)dt$$

$$+\frac{2x_a}{m\omega}\int_{t_a}^{t_b} f(t)\sin\omega(t_b-t)dt$$

$$-\frac{2}{m^2\omega^2}\int_{t_a}^{t_b}\int_{t_a}^{t} f(t)f(s)\sin\omega(t_b-t)\sin(s-t_a)dsdt\bigg], \quad (3\text{-}66)$$

而 $T=t_b-t_a$.

最后这一结果在许多高深问题中非常重要．它在量子电动力学中有许多特殊的应用，因为电磁场可以表示为一组受迫谐振子．

问题 3-12 若一个谐振子的波函数(在 $t=0$ 时)是

$$\psi(x,0)=\exp\left[-\frac{m\omega}{2\hbar}(x-a)^2\right], \quad (3\text{-}67)$$

则应用式(3-42)和问题 3-8 的结果证明:

$$\psi(x,T)=\exp\left\{-\frac{i\omega T}{2}-\frac{m\omega}{2\hbar}\left[x^2-2axe^{-i\omega T}+\frac{a^2}{2}(1+e^{-2i\omega T})\right]\right\}, \quad (3\text{-}68)$$

再找出几率分布 $|\psi|^2$.

3-7 多变量系统[1]

假设一系统有几个自由度．这种系统的传播子可由式(3-25)的形式表示，这时，其中的符号 $x(t)$ 表示几个坐标而不只是一个．

我们取一个在三维空间中运动的粒子作为第一个例子．路径由给定的三个函数 $x(t)$、$y(t)$ 和 $z(t)$ 确定． 举例来说，自由粒子的作用量是

$$\frac{m}{2}\int_{t_a}^{t_b}[\dot{x}(t)^2+\dot{y}(t)^2+\dot{z}(t)^2]dt.$$

1) R. P. Feynman, Space-time Approach to Non-retativistic Quantum Mechanics, *Rev. Mad. Phys.*, vol. 20, no. 2, p. 371, 1948.

在时刻 t_a 由某点 (x_a, y_a, z_a) 出发，在 t_b 时刻到达终点 (x_b, y_b, z_b) 的传播子是

$$K(x_b, y_b, z_b, t_b; x_a, y_a, z_a, t_a)=\int_a^b \left\{\exp\left[\frac{i}{\hbar}\right.\right.$$

$$\left.\left.\cdot\int_{t_a}^{t_b} \frac{m}{2}(\dot{x}^2+\dot{y}^2+\dot{z}^2)dt\right]\right\} \mathscr{D}x(t)\mathscr{D}y(t)\mathscr{D}z(t).$$

(3-69)

微分写作 $\mathscr{D}x(t)\mathscr{D}y(t)\mathscr{D}z(t)$. 若把时间分成许多小间隔 ε，在时刻 t_i 的位置由三个变量 x_i、y_i、z_i 给定，而遍及所有变量 dx_i、dy_i、dz_i（对于每个 i）的积分象式(2-22)一样表示.（更一般地，若我们在 S 维空间中用矢量 $\mathbf{r}$ 表示位置，则每一点的微分是体积元 dv_i 或 $d^s\mathbf{r}_i$，并且对每一个 i，我们可以把它们的乘积写作 $\mathscr{D}^s\mathbf{r}_i$.）

若应用定义方程 (2-22)，则在每个时间间隔中，对每个变量必然包括归一化常数 A［式 (2-21)］. 这样，如果整个时间间隔分成每步长为 ε 的N步，那末积分中必然包含因子 A^{-3N}.

包括几个变量的另一种情形是两个相互作用的系统. 假设一个系统由质量为m的粒子组成，其坐标为 x，而另一个系统由质量为 M 的粒子组成，其坐标为 X. 假设这两个系统通过势 $V(x,X)$ 相互作用. 于是，所得到的作用量是

$$S[x(t), X(t)]=\int_{t_a}^{t_b}\left[\frac{m}{2}\dot{x}^2+\frac{M}{2}\dot{\mathbf{X}}^2-V(x,X)\right]dt,$$

(3-70)

因此，传播子是

$$K(x_b, X_b, t_b; x_a, X_a, t_a)=\int_a^b\int_a^b\left(\exp\left\{\frac{i}{\hbar}S[x(t), X(t)]\right\}\right)$$

$$\times\mathscr{D}x(t)\mathscr{D}X(t). \qquad (3-71)$$

人们可以理解这是式(2-25)在数学上的推广. 这样，人

们可以考虑在某个抽象的二组坐标 (x, X) 空间中一点的运动. 然而，更容易理解的是在物理上把它想象为表示两个分离的粒子的运动,它们的坐标分别是 x 和 X. 于是,K 是质量为 m 的粒子从时空点 (x_a, t_a) 到达 (x_b, t_b) 而质量为 M 的粒子从 (x_a, t_a) 到达 (X_b, t_b) 的几率幅. 因此，传播子是两个粒子在它们各自端点之间的所有可能路径上的几率幅之和. 对于任何一个特定的路径组合 [即 $x(t)$ 和 $X(t)$ 都被指定了], 几率幅是 $\exp(iS/\hbar)$, 其中 S 是式 (3-70) 定义的作用量. 数学上,几率幅是两个独立函数 $x(t)$ 和 $X(t)$ 的泛函,而积分遍及两个可变函数.

3-8 可分离系统

假设我们有一种情形，其中有两个粒子都在一维或许是多维空间中运动. 令矢量 $\mathbf{x}$ 和矢量 $\mathbf{X}$ 分别表示二个粒子的坐标,正象上一节那样,只不过现在我们将图象扩充到三维空间. 可能有这样的情况，所得到的作用量可以分成两部分:

$$S[\mathbf{x},\mathbf{X}] = S_x[\mathbf{x}] + S_X[\mathbf{X}], \tag{3-72}$$

其中 S_x 只包含路径 $\mathbf{x}(t)$, 而 S_X 只包含路径 $\mathbf{X}(t)$. 这就是两个粒子没有相互作用的情形.

在这种情况下,传播子变成了两因子的乘积:

$$\begin{aligned} K(\mathbf{x}_b,\mathbf{X}_b,t_b;\mathbf{x}_a,\mathbf{X}_a,t_a) &= \int_a^b\int_a^b\left(\exp\frac{i}{\hbar}\left\{S_x[\mathbf{x}]\right.\right. \\ &\quad \left.\left.+ S_X[\mathbf{X}]\right\}\right)\mathscr{D}^3\mathbf{x}(t)\mathscr{D}^3\mathbf{X}(t) \\ &= \int_a^b\left(\exp\left\{\frac{i}{\hbar}S_x(\mathbf{x})\right\}\right) \\ &\quad \cdot\mathscr{D}\mathbf{x}(t)\int_a^b\left(\exp\left\{\frac{i}{\hbar}S_X[\mathbf{X}]\right\}\right)\mathscr{D}\mathbf{X}(t) \\ &= K_x(\mathbf{x}_b,t_b;\mathbf{x}_a,t_a)\,K_x(\mathbf{X}_b,t_b;\mathbf{X}_a,t_a), \end{aligned} \tag{3-73}$$

其中 K_x 是只有坐标为 $\mathbf{x}$ 的粒子存在时算得的几率幅，K_X 的定义类似。因此，在包含两个独立的不相互作用系统的情形中，包括两个系统的一个事件的传播子是两个独立传播子的乘积。这些传播子是每个粒子在全部事件中进行其本身那部分事件所得到的。

在包含几个粒子的情形，通过与相应传播子类似的直接方式来定义波函数 $\psi(x,X,\cdots,t)$。把它解释为：在时刻 t，一个粒子在点 $\mathbf{x}$ 处，另一个在点 $\mathbf{X}$ 处等等的几率幅。波函数的模方是下述情形的几率，即在点 $\mathbf{x}$ 处单位体积有一个粒子，而在点 $\mathbf{X}$ 处单位体积有另一粒子等等。在一维情况下成立的式 (3-42) 可以直接推广：

$$\psi(\mathbf{x},\mathbf{X},\cdots,t)=\iint K(\mathbf{x},\mathbf{X},\cdots,t;\mathbf{x}',\mathbf{X}',\cdots,t')\cdot\psi(\mathbf{x}',\mathbf{X}',\cdots,t')d\mathbf{x}'d\mathbf{X}', \qquad (3\text{-}74)$$

其中 $d\mathbf{x}'$ 是许多微分的乘积，其微分数目与 x' 空间的坐标一样多。

在两个独立粒子的情况下，其坐标分别为 $\mathbf{x}$ 和 $\mathbf{X}$，正如上面所述的，其传播子 K 是 $\mathbf{x}$ 和 t 的一个函数与 $\mathbf{X}$ 和 t 的另一个函数的乘积。然而，一般这并不意味着 ψ 是这样的乘积。在特殊情况下，若在某特定时间，ψ 是 $\mathbf{x}$ 的一个函数与 $\mathbf{X}$ 的另一个函数的乘积 $[\psi=f(\mathbf{x})g(\mathbf{X})]$，则它以后也将保持如此。因为传播子 K 表示两个粒子的独立运动，因此，每个因子都象这部分系统单独存在时一样变化。不过这只是一种特殊情况。这是由于粒子现在是独立的，并不意味着它们总是独立的。也许在过去有某种相互作用，这就意味着 ψ 不是简单的乘积。

即使在原坐标系统中，作用量 S 没有表示为简单的乘积，但常有一种变换（诸如质心和内部坐标的变换）使 S 可分离。

因为在量子力学和经典力学中，使用的作用量形式相同，所以任何能将经典系统分离的变换也会分离相应的量子力学系统．这样，经典物理繁重工作中的一部分就可以直接在量子力学中应用了．这种变换是非常重要的．多变量系统是很难处理的．变量分离可把一个复杂问题简化为几个较简单的问题．

3-9 作为泛函的路径积分

当问题包括一个以上的变量而又不可能分离变量时，分析处理一般是非常困难的．下面我们将讨论可以用于这种情况的一些近似．现在我们描述一种时常可用的作用很大的工具．考虑式(3-71)给出的传播子,可以更详细地把它写成

$$K(b,a)=\int_a^b\int_a^b\left\{\exp\left[\frac{i}{\hbar}\int_{t_a}^{t_b}\frac{m}{2}\dot{x}^2dt+\frac{i}{\hbar}\int_{t_a}^{t_b}\frac{M}{2}\dot{x}^2dt\right.\right.$$
$$\left.\left.+\frac{i}{\hbar}\int_{t_a}^{t_b}V(x,X,t)dt\right]\right\}\mathscr{D}x(t)\mathscr{D}X(t). \tag{3-75}$$

首先,假定我们完成对路径 $X(t)$ 的积分．结果可以形式地写为

$$K(b,a)=\int_a^b\left[\exp\left(\frac{i}{\hbar}\int_{t_a}^{t_b}\frac{m}{2}\dot{x}^2dt\right)\right]T[x(t)]\mathscr{D}x(t), \tag{3-76}$$

其中

$$T[x(t)]=\int_a^b\left(\exp\left\{\frac{i}{\hbar}\int_{t_a}^{t_b}\left[\frac{M}{2}\dot{X}^2+V(x,X,t)\right]\right\}\right)$$
$$\cdot\, dt\mathscr{D}X(t). \tag{3-77}$$

这些结果用下述方式解释．遍及 X 粒子可采用的全部路径的积分产生了一个泛函 T.泛函是一个数,其值与指定的一个完整函数有关.例如,曲线下的面积是曲线的一个泛函 $A=$

$\int f(y)dy$. 为了得到它，函数(曲线)必须完全指明. 我们把泛函写成 $A[f(y)]$，表明A与函数 $f(y)$ 有关. 我们不写成$A(f(y))$，因为，可以把后者解释为函数的函数，即A只是取决于f在某个特定点y所取的值. 但这里不是这种情况. $A[f(y)]$ 取决于函数$f(y)$的整个形状，它与y完全无关.

式(3-77)定义的泛函是X粒子在势V影响下，在其端点X_a和X_b之间跑动的几率幅. 这个势依赖于x和X，它是靠假设当X变化时，x取固定路径而计算出来的. 所以，它是当x粒子沿特殊轨迹运动时X粒子的势. 显然，这个几率幅T与所选择的轨迹$x(t)$有关，因此，我们把它写成$x(t)$的泛函. 于是，将T与$x(t)$的自由粒子传播子的乘积组成的泛函对所有路径求和，便得到了总几率幅.

这样，象所有其他情况一样，几率幅K是全部可能几率幅的和. 这些几率幅中的每一个又是更小的两个几率幅的乘积. 其中前一个是几率幅T，它是当x有特定轨迹时，X粒子在给定的端点之间跑动的几率幅. 后一个是有特定轨迹的x粒子的几率幅. 最终的求和变成遍及x的所有可能轨迹的求和. 清楚地理解这个概念是很重要的，因为它包含了一个量子电动力学的基本原则，这个课题我们在后面一章还要讨论.

当然，除非对于轨迹$x(t)$的可能值可能实际地完成T积分（无论是精确的或是近似的），否则采用上述方法是不实际的. 正如我们已经看到的(参看问题 3-11)，一个精确的情况是其中X为谐振子. 这是一个非常重要的实际情况. 比如说，当粒子与量子场相互作用时，场就是一个振子.

3-10 粒子与谐振子的相互作用

我们将更详细地考虑粒子与谐振子的相互作用. 令$\mathbf{x}$表

示粒子的坐标，$\mathbf{X}$ 表示振子的坐标. 作用量可以写为

$$S(\mathbf{x},\mathbf{X}) = S_0[\mathbf{x}] + \int_{t_a}^{t_b} g[\mathbf{x}(t),t]X(t)\,dt + \int_{t_a}^{t_b} \frac{M}{2}(\dot{\mathbf{X}}^2 + \omega^2\mathbf{X}^2)\,dt, \tag{3-78}$$

其中 S_0 是没有振子时粒子的作用量. 在上面的讨论中，我们曾假定这个作用量对应于自由粒子的作用量. 这个假定是不必要的. $\mathbf{x}$ 的运动可能由于存在一个仅与 $\mathbf{x}$ 和 t 有关的势而变复杂. 例如，作用量 S_0 可以是

$$S_0[\mathbf{x}] = \int_{t_a}^{t_b}\left[\frac{m}{2}\dot{\mathbf{x}}^2 - V(\mathbf{x},t)\right]dt. \tag{3-79}$$

式 (3-78) 中的第二项表示粒子与振子的相互作用. 注意，这项仅含 $\mathbf{X}$ 一次方. 忽视对 $\dot{\mathbf{X}}$ 的依赖关系并不会失去普遍性，因为若有这样的项出现，总可以通过分部积分将其去掉. 我们可以称系数 g 为耦合系数. 它与 $\mathbf{x}(t)$ 的关系已明显地表示出来了，但它也可能与其他变量如 $\dot{\mathbf{x}}(t)$ 有关. 因为我们目前所做的分析是一般的，把 g 的精确形式写出来并不重要. 式 (3-78) 中的最后一项当然是振子单独存在时的作用量. 将其与第二项组合，式(3-77)中的函数 T 可写为

$$T[\mathbf{x}(t)] = \int_a^b\left[\exp\left(\frac{i}{\hbar}\int_{t_a}^{t_b}\left\{\frac{M}{2}(\dot{\mathbf{X}}^2 - \omega^2\mathbf{X}^2) + g[\mathbf{x}(t),t]\mathbf{X}(t)\right\}dt\right)\right]\mathscr{D}\mathbf{X}(t). \tag{3-80}$$

现在就 $\mathbf{X}$ 而论，这个情况正是受迫谐振子的情况. 力函数 $g[\mathbf{x}(t),t]$ 是 t 的某个特殊函数，比如说 $f(t)$. 这样，此路径积分与问题 3-11 中考虑的一样，只不过用 $g[\mathbf{x}(t),t]$ 代替了 $f(t)$，并用 $(\mathbf{X}_b,\mathbf{X}_a)$ 代替了初始和终了坐标值 (x_b,x_a).

为了举例说明，并对表达式进行某种简化，我们取一个特

殊情况，其中谐振子在初始和终了时都在原点，即 $\mathbf{X}_b=\mathbf{X}_b=0$（一般情形同样容易处理）。于是按照问题 3-11，在这种情况下，

$$T=\left(\frac{m\omega}{2\pi\hbar i\sin\omega T}\right)^{1/2}\exp\left\{\frac{i}{\hbar m\omega\sin\omega T}\cdot\int_{t_a}^{t_b}\int_{t_a}^{t}g[\mathbf{x}(t),t]g[\mathbf{x}(s),S]\sin\omega(t_b-t)\cdot\sin\omega(s-t_a)ds\,dt\right\}. \tag{3-81}$$

因此，当前情形下的传播子可以写成

$$K(b,a)=\left(\frac{m\omega}{2\pi\hbar i\sin\omega T}\right)^{1/2}\int_a^b\left(\exp\frac{i}{\hbar}\left\{\frac{m}{2}\int_{t_b}^{t_a}\dot{\mathbf{x}}(t)^2dt-\frac{1}{m\omega\sin\omega T}\int_{t_a}^{t_b}\int_{t_a}^{t}g[\mathbf{x}(t),t]g[\mathbf{x}(s),s]\cdot\sin\omega(t_a-t)\sin\omega(s-t_a)ds\,dt\right\}\right)\mathscr{D}\mathbf{x}(t), \tag{3-82}$$

以及对任意 $\mathbf{X}_a$ 和 $\mathbf{X}_b$ 的类似（但更复杂）的表达式。

它比我们至今所解过的路径积分都更为复杂。只有利用以后几章阐述的各种近似方法，才能进一步把它解下去。注意，这个路径积分的被积函数仍可想像成有 $\exp(iS/\hbar)$ 的形式，但现在的 S 不再只是 $\dot{\mathbf{x}}$、$\mathbf{x}$ 和 t 的函数，而是包含了在两个不同时刻 s 和 t 定义的变量的乘积。不再把过去和将来分开了。所以这样做是由于前一时刻的变量 $\mathbf{x}$ 对振子有影响，而振子在后一时刻又反过来影响 $\mathbf{x}$。不可能定义任何波函数 $\psi(\mathbf{x},t)$ 来表示粒子在某一特定时刻 t、位于某一特定位置 $\mathbf{x}$ 的几率幅。这种几率幅已不足以继续计算到将来，因为在任何时刻，人们都必须知道振子当前的情况。

3-11 用傅里叶级数对路径积分求值

考虑谐振子问题中的路径积分（问题 3-8）；它就是

$$K(b,a)=\int_a^b\left(\exp\left\{\frac{i}{\hbar}\int_{t_a}^{t_b}\left[\frac{m}{2}(\dot{x}^2-\omega^2x^2)dt\right]\right\}\right)\mathscr{D}x(t). \tag{3-83}$$

利用节 3-5 中的方法，这个路径积分可以约化成两个函数的乘积，就象在问题 3-8 中一样．这两个函数中比较重要的一个与谐振子的经典轨道有关，由式 (3-59) 给出．剩下的那个函数只与时间间隔有关，已在式 (3-60) 中写出来了．后一函数还可写为

$$F(T)=\int_0^0\left\{\exp\left[\frac{i}{\hbar}\int_0^T\frac{m}{2}(\dot{y}^2-\omega^2y^2)dt\right]\right\}\mathscr{D}y(t). \tag{3-84}$$

我们将用一种新方法来解它，至少到只差一个与 ω 无关的因子，并以此作为处理路径积分的另一种方式的例证．因为所有路径 $y(t)$ 都从 $t=0$ 时刻的 0 点跑到 $t=T$ 时刻的 0 点，于是，这种路径可以写为有基本周期 T 的傅里叶正弦级数．这样，

$$y(t)=\sum_n an\sin\frac{n\pi t}{T}. \tag{3-85}$$

因此，在任何特定时刻 t，都可以把路径当成系数 a_n 的函数而不作为 y 的函数．这是一个线性变换，其变换行列式 J 是个常数，显然与 ω、m、$\hbar$ 无关．

当然，可以直接求 J 的值．然而，这里我们避开对 J 求值的问题，办法是把所有与 ω 无关的因子（包括 J）都归并成一个常数因子．我们总可以在结束时恢复这个正确的因子，因为我们知道，$\omega=0$ 时，它的值是 $F(T)=\sqrt{m/2\pi i\hbar T}$（一个自由粒子）．

作用量ϕ的积分可以用傅里叶级数（3-85）写出来．这样，动能项变成

$$\int_0^T \dot{y}^2 dt = \sum_n \sum_m \frac{n\pi}{T}\frac{m\pi}{T} a_n a_m \int_0^T \cos\frac{n\pi t}{T}\cos\frac{n\pi t}{T} dt$$

$$= \frac{T}{2}\sum_n \left(\frac{n\pi}{T}\right)^2 a_n^2; \tag{3-86}$$

类似地，势能项是

$$\int_0^T y^2 dt = T\frac{1}{2}\sum_n a_n^2. \tag{3-87}$$

假定时间T分成许多长为ε的分立间隔，就象对式（2-19)所做的那样，因而系数a_n的个数N是有限的，在这种假定下，路径积分变成

$$F(T) = J\int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty}\cdots\int_{-\infty}^{\infty}\left(\exp\left\{\sum_{n=1}^{N}\frac{im}{2\hbar}\left[\left(\frac{n\pi}{T}\right)^2 - \omega^2\right]a_n^2\right\}\right)\frac{da_1}{A}\frac{da_2}{A}\cdots\frac{da_N}{A}. \tag{3-88}$$

因为这指数可以分成许多因子，所以对每个系数a_n的积分可以分开来做．其中之一的结果是

$$\int_{-\infty}^{\infty}\left\{\exp\left[\frac{im}{2\hbar}\left(\frac{n^2\pi^2}{T^2} - \omega^2\right)a_n^2\right]\right\}\frac{da_n}{A} = \left(\frac{n^2\pi^2}{T^2} - \omega^2\right)^{-1/2}. \tag{3-89}$$

因而，路径积分正比于

$$\prod_{n=1}^{N}\left(\frac{n^2\pi^2}{T^2} - \omega^2\right)^{-1/2} = \prod_{n=1}^{N}\left(\frac{n^2\pi^2}{T^2}\right)^{-1/2}\prod_{n=1}^{N}\left(1 - \frac{\omega^2 T^2}{n^2\pi^2}\right)^{-1/2}. \tag{3-90}$$

第一个乘积与ω无关，我们把它与变换系数行列式以及其他因子归并成一个常数．第二个因子当$N\to\infty$时（即当$\epsilon\to 0$时)的极限为$[(\sin\omega T)/\omega T]^{-1/2}$．于是，

$$F(T)=C\left(\frac{\sin\omega T}{\omega T}\right)^{-1/2},\tag{3-91}$$

其中 C 与 ω 无关．但是当 $\omega=0$ 时，我们的积分是一个自由粒子的积分，对于它，我们已经找到

$$F(T)=\left(\frac{m}{2\pi i\hbar T}\right)^{1/2}.\tag{3-92}$$

所以，对于谐振子，我们有

$$F(T)=\left(\frac{m\omega}{2\pi i\hbar\sin\omega T}\right)^{1/2},\tag{3-93}$$

只要将它代入式(3-59)，便可得到完整解．

问题 3-13 保留所有常数，证明，这意味着，当 N 趋于无限大时，变换系数行列式 J 满足

$$J\sqrt{N}\left(\frac{T}{\pi}\right)^{N}\prod_{n=1}^{n}\frac{1}{n}\to 1.\tag{3-94}$$

第四章　量子力学的薛定谔描述

至此，我们所讨论过的路径积分[除了式(3-82)]的被积函数是作用量的指数，而作用量有下述性质：

$$S[2,1]=S[2,3]+S[3,1]. \tag{4-1}$$

这种路径积分可以借助于由它们推导出来一些积分方程的性质来分析。我们在第二章[例如式(2-31)]和第三章[例如式(3-42)]中已经看到这一点。

更方便的办法是把路径积分尽可能地转换成为微分方程。在量子力学中，存在这种可能性，并且事实上，这是表现此理论的最方便的方式。几乎在每一个情况，求解微分方程总比直接计算路径积分容易。量子力学的传统表现形式依据的就是这样的微分方程，它称为薛定谔方程。这里，我们将从我们的公式体系出发，推导这个方程。我们不想用大量例子来解这个方程，因为其他量子力学书籍[1]已经以详尽的和完备的方式列出了这些解。

在这一章里，我们有两个目的：(1)对于主要关心量子力学的读者，我们的目标是把路径积分的表示方式与标准文献和教科书中能找到的别的表示方式连系起来，使得读者可以继续研究那些书，并且学会在两种不同语言之间来回翻译。(2)对于主要关心路径积分的读者，这一章将演示一种技巧，这种技巧可以把一定类型的路径积分转换成微分方程。量子力学的特例最适于显示这种技巧，我们在此正要阐述这

1) 例如，参看 L. I. Schiff, Quantum Mechanics, 2d ed., McGraw-Hill, New York, 1955.

一点。

4-1 薛定谔方程

微分方程形式 我们可以建立微分方程的原因是关系式(4-1)对于点 1、2、3 的任何值都是正确的。例如：时刻 t_2 可以只比 t_3 大一段无限小的时间ε.这就使我们可以把一个时刻路径积分的值与其稍后时刻的值联系起来。用这种方式，我们就能获得路径积分的微分方程.

我们已经发现，作为式(4-1)的一个推论，我们可以定义一个波函数。而且我们知道，等式

$$\psi(x_2,t_2)=\int_{-\infty}^{\infty}K(x_2,t_2;x_1,t_1)\psi(x_1,t_1)dx_1, \qquad (4-2)$$

借助于 t_1 时刻的波函数给出 t_2 时刻的波函数。为了获得所寻找的微分方程，我们将这个关系应用于一种特殊情况，其中时刻 t_2 仅与时刻 t_1 差一无限小间隔 ε。传播子 $K(2,1)$ 正比于 t_1 到 t_2 间隔的作用量与 $i/\hbar$ 的乘积的指数。对于短间隔 ε，作用量近似等于 ε 乘以这段间隔的拉氏量。于是，使用与式(2-34)相同的近似，我们有

$$\psi(x,t+\varepsilon)=\int_{-\infty}^{\infty}\frac{1}{A}\exp\left[\varepsilon\frac{i}{\hbar}L\left(\frac{x-y}{\varepsilon},\ \frac{x+y}{2}\right)\right]\cdot\psi(y,t)dy. \qquad (4-3)$$

我们将把它用于粒子在一维势$V(x,t)$中运动的特殊情况，这时，$L=m\dot{x}^2/2-V(x,t)$。在这种情况，式(4-3)变成

$$\psi(x,t+\varepsilon)=\int_{-\infty}^{\infty}\frac{1}{A}\left\{\exp\left[\frac{i}{\hbar}\frac{m(x-y)^2}{\varepsilon}\right]\right\}\cdot\left\{\exp\left[\frac{i}{\hbar}\varepsilon V\left(\frac{x+y}{2},\varepsilon t\right)\right]\right\}\psi(y,t)dy. \qquad (4-4)$$

量 $(x-y)^2/\varepsilon$ 出现在第一个因子的指数中，显然，如果 y 与 x 之差不可忽略，则这个量很大，当 y 变化时，指数函数非常迅速地振荡. 当这个因子迅速振荡时，对 y 的积分给出一个非常小的值(由于其他因子的光滑性质). 仅当 y 接近于 x 时(这时指数变化较缓慢)，我们才得到重要的贡献. 由于这个原因，我们做代换 $y=x+\eta$，预期只有 η 很小时、才出现对积分的显著贡献. 我们得到

$$\psi(x,t+\varepsilon)=\int_{-\infty}^{\infty}\frac{1}{A}\exp\left\{\frac{im\eta^2}{2\hbar\varepsilon}-\frac{i\varepsilon}{\hbar}V\left[\frac{x+\eta}{2},t\right]\right\}\cdot\psi(x+\eta,t)d\eta. \quad (4-5)$$

当 η 是$\sqrt{\varepsilon\hbar/m}$ 量级时，第一个指数的位相改变为一弧度的量级，因此，积分的大部分贡献来源于这个量级的 η 值.

我们可以将 ψ 展开成幂级数. 仅需保留 ε 量级的项. 这意味着保留 η 的二阶项. 项 $\varepsilon V[(x+\eta)/2,t]$ 可以用 $\varepsilon V(x,t)$ 代替，因为其误差的阶比 ε 的阶高. 展开左边到 ε 的第一阶，展开右边到 ε 的第一阶及 η 的第二阶，我们得到

$$\psi(x,t)+\varepsilon\frac{\partial\psi}{\partial t}=\int_{-\infty}^{\infty}\frac{1}{A}\left(\exp\left\{\frac{im\eta^2}{2\hbar\varepsilon}\right\}\right)\left[1-\frac{i\varepsilon}{\hbar}V(x,t)\right]\cdot\left[\psi(x,t)+\eta\frac{\partial\psi}{\partial x}+\frac{\eta^2}{2}\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2}\right]d\eta. \quad (4-6)$$

若我们取右边的主项，我们得到量 $\psi(x,t)$ 乘以积分

$$\frac{1}{A}\int_{-\infty}^{\infty}\exp\left(\frac{im\eta^2}{2\hbar\varepsilon}\right)d\eta=\frac{1}{A}\left(\frac{2\pi i\hbar\varepsilon}{m}\right)^{1/2}. \quad (4-7)$$

在左边我们恰有 $\psi(x,t)$. 为了保证 ε 趋于零极限时两边一致，必需选择 A，使式(4-7)中表达式等于 1. 就是说，

$$A=\left(\frac{2\pi i\hbar\varepsilon}{m}\right)^{1/2}, \quad (4-8)$$

正如我们早已看到的那样[参看式(2-21)]．这也是在更复杂问题中，获得量A的一个方法．必须选择A使方程对零阶ε是正确．否则,在原来的路径积分中,当ε趋近于零时极限不存在．

为了计算式(4-6)右边,我们必须使用两个积分：

$$\int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{A}\left[\exp\left(\frac{im\eta^2}{2\hbar\varepsilon}\right)\right] \eta d\eta = 0 \tag{4-9}$$

和

$$\int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{A}\left[\exp\left(\frac{im\eta^2}{2\hbar\varepsilon}\right)\right] \eta^2 d\eta = \frac{i\hbar\varepsilon}{m}. \tag{4-10}$$

写出式(4-6)的右边,得

$$\psi + \varepsilon \frac{\partial\psi}{\partial t} = \psi - \frac{i\varepsilon}{\hbar} V\psi - \frac{\hbar\varepsilon}{2im} \frac{\partial^2\psi}{\partial x^2}. \tag{4-11}$$

若ψ满足微分方程

$$-\frac{\hbar}{i} \frac{\partial\psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2\psi}{\partial x^2} + V(x,t)\psi, \tag{4-12}$$

则式(4-11)到ε的一阶是对的．对于粒子一维运动问题,式(4-12)正是薛定谔方程．用同样的方式可以得到对应于更复杂情形下的方程,如下面问题所证明的那样．

问题 4-1 证明：对于一个在三维势V中运动的粒子，薛定谔方程是

$$-\frac{\hbar}{i} \frac{\partial\psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2\psi + V\psi. \tag{4-13}$$

这个方程是薛定谔在1925年发现的,并且自那以后形成了量子力学发展的中心．

算符形式　　各种不同问题对应不同形式的拉氏量，由此得到的方程可以用下述方便形式写出：

$$-\frac{\hbar}{i} \frac{\partial\psi}{\partial t} = H\psi, \tag{4-14}$$

其中H并不代表一个数，而是表示一个作用在ψ上的算符，称为哈密顿算符. 例如，在式(4-12)中，这个算符是

$$H=-\frac{\hbar^2}{2m^2}\frac{\partial^2}{\partial x^2}+V. \tag{4-15}$$

这种方程两边都是算符，其含意是：若任何一个函数写在两边每一个算符之后，则方程成立. 即式(4-15)的符号表明：关系式

$$Hf=-\frac{\hbar^2}{2m^2}\frac{\partial^2 f}{\partial x^2}+Vf \tag{4-16}$$

对任意函数f都成立.

问题 4-2 一个带电粒子在磁场中，其拉氏量是

$$L=\frac{m\dot{r}^2}{2}+\frac{e}{c}\dot{r}\cdot\mathbf{A}-e\phi, \tag{4-17}$$

其中$\dot{r}$是速度矢量；e是电荷；c是光速，$\mathbf{A}$和ϕ是矢势和标势，证明：相应的薛定谔方程是

$$-\frac{\hbar}{i}\frac{\partial\psi}{\partial t}=\frac{1}{2m}\left(\frac{\hbar}{i}\nabla-\frac{e}{c}\mathbf{A}\right)\cdot\left(\frac{\hbar}{i}\nabla-\frac{e}{c}\mathbf{A}\right)\psi+e\phi\psi. \tag{4-18}$$

于是，哈密顿量是

$$H=\frac{1}{2m}\left(\frac{\hbar}{i}\nabla-\frac{e}{c}\mathbf{A}\right)\cdot\left(\frac{\hbar}{i}\nabla-\frac{e}{c}\mathbf{A}\right)+e\phi. \tag{4-19}$$

问题4-3 将ψ中每个i都换成$-i$，就得到其复共轭函数ψ^*，证明：ψ^*满足

$$\frac{\hbar}{i}\frac{\partial\psi^*}{\partial t}=(H\psi)^*. \tag{4-20}$$

给出了几个例子便可以描述算符的含义. 例如，算符x的意思是用x乘，算符x^2的意思是用x^2乘，算符$V(x)$（x的某个函数）的意思是用$V(x)$乘，算符$\partial/\partial x$的意思是对x做偏微商$\partial\psi/\partial x$等等.

若A和B都是算符，则算符AB的意思是，我们先用B作

用，再用A作用，即 $AB\phi$ 的意思是 $A(B\phi)$. 于是，例如算符 $x(\partial/\partial x)$ 的意思是x乘以 $\partial\phi/\partial x$. 另一方面，算符$(\partial/\partial x)x$的意思是对 $x\phi$ 取 x 的偏微商,即

$$(\partial/\partial x)(x\phi)=x(\partial\phi/\partial x)+\phi.$$

我们看到，在一般情况下，算符 AB 与算符 BA 并不相等. 我们进一步提出一个规则，即$A+B$作用在ϕ上得出$A\phi+B\phi$，并用这规则定义算符$A+B$. 例如,上面的方程可以写为算符方程：

$$\frac{\partial}{\partial x}x=x\frac{\partial}{\partial x}+1, \tag{4-21}$$

其含意是：对任意函数 f 有 $(\partial/\partial x)xf=x(\partial/\partial x)f+f$.

问题 4-4 证明

$$\frac{\partial^2}{\partial x^2}x=x\frac{\partial^2}{\partial x^2}+2\frac{\partial}{\partial x}, \tag{4-22}$$

因此,对于式(4-15)中的H有

$$Hx-xH=-\frac{\hbar^2}{m}\frac{\partial}{\partial x}. \tag{4-23}$$

在传统的量子力学公式中大量使用这些算子符号.

传播子的薛定谔方程 把 $K(2,1)$ 想像成变量 2 的函数,因为它是一个特殊的波函数(即对应于从 1 开始的粒子的波函数),我们看到,K必须也满足薛定谔方程. 这样,对于式(4-15)描述的情况 $(t_2>t_1)$,

$$-\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial t_2}K(2,1)=\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x_2^2}K(2,1)+V(2)K(2,1). \tag{4-24}$$

一般,我们有

$$-\frac{\hbar}{i}\frac{\partial K(2,1)}{\partial t_2}-H_2K(2,1)=0 \qquad \text{当}t_2>t_1, \tag{4-25}$$

其中算符 H_2 只作用在变量 2 上.

问题 4-5 使用关系

$$K(2,1)=\int_{-\infty}^{\infty}K(2,3)K(3,1)dx_3 \qquad (4-26)$$

以及 $t_3-t_1=\varepsilon$ 是一无限小量,证明:若 t_2 大于 t_1,则传播子 K 满足

$$\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial t_1}K(2,1)-H_1^*K(2,1)=0, \qquad (4-27)$$

其中 H_1 只作用于变量 1.

用式(4-25)中路径积分定义的函数 $K(2,1)$ 仅当 $t_2>t_1$ 才有定义. 当 $t_2<t_1$ 时,这函数没有定义. 当 $t_2<t_1$ 时,定义 $K(2,1)$ 等于零会在以后的工作(如第六章)中带来很大方便. [由这个约定,例如,式(4-2)仅当 $t_2>t_1$ 时才成立.]按此条件,

$$K(2,1)=0 \qquad 当\ t_2<t_1 \qquad (4-28)$$

显然,当 $t_2<t_1$ 时,式(4-25)也成立(当然,这意义不大,因为这时 $K=0$). 但是,这个方程在 $t_2=t_1$ 点不成立,因为 $t_2=t_1$ 时,$K(2,1)$ 不连续.

问题 4-6 证明:当 $t_2\to t_1+0$ 时,

$$K(2,1)\to\delta(x_2-x_1).$$

由问题 4-6 的结果可以看到,K 对 t_2 的导数给出时间的 δ 函数乘以由 $\delta(x_2-x_1)$ 得到的跳跃高度. 因此,$K(2,1)$ 满足

$$-\frac{\hbar}{i}\frac{\partial K(2,1)}{\partial t_2}-H_2K(2,1)=-\frac{\hbar}{i}\delta(x_2-x_1)\delta(t_2-t_1). \qquad (4-29)$$

如果在量子力学中,人们的出发点是把薛定谔方程当作基本定义,那末方程(4-29)加边界条件(4-28)可以用来定义 $K(2,1)$. 显然,量 $K(2,1)$ 是薛定谔方程的一类格林函数.

几率守恒 式(4-15)给出的哈密顿算符具有一个有意

息的性质，若 f 和 g 是任意在无穷远处下降到零的函数，则

$$\int_{-\infty}^{\infty}(Hg)^{*}f\,dx=\int_{-\infty}^{\infty}g^{*}(Hf)\,dx. \tag{4-30}$$

符号的含意如下．在左边我们令 H 作用于 g（形成 Hg），再取复数共轭，其结果乘以 f，再对整个空间积分．最后结果与取 Hf 乘以 g 的复数共轭再积分的结果相同．通过积分 $\int(Hg)^{*}f\,dx$（必要时分部积分），容易证明这是对的．

应用式(4-15)中的例子，式(4-30)左边是

$$\begin{aligned}-\frac{\hbar^{2}}{2m}\int_{-\infty}^{\infty}\frac{d^{2}g^{*}}{dx^{2}}f\,dx+\int_{-\infty}^{\infty}Vg^{*}f\,dx\\=-\frac{\hbar^{2}}{2m}\left(\frac{dg^{*}}{dx}f-g^{*}\frac{df}{dx}\right)\Bigg|_{-\infty}^{+\infty}\\-\frac{\hbar^{2}}{2m}\int_{-\infty}^{\infty}g^{*}\frac{d^{2}f}{dx^{2}}dx+\int_{-\infty}^{\infty}Vg^{*}f\,dx\end{aligned} \tag{4-31}$$

（两次分部积分）．若 f 和 g 在无穷远处降到零，则积出部分等于零，所以式(4-30)成立．具有式（4-30）给出的性质的算符称为厄米算符．在量子力学的所有情形中，哈密顿量都是厄米算符．对于比上面所考虑的更复杂的情况，遍及一维变量 x 的积分变成遍及所有系统变量的积分(或求和)．

若令 f 和 g 都等于 ψ，则得

$$\int(H\psi)^{*}\psi\,dx=\int\psi^{*}(H\psi)dx, \tag{4-32}$$

若 ψ 满足波动方程(4-14)，则上式变为

$$\int\frac{\partial\psi^{*}}{\partial t}\psi\,dx+\int\psi^{*}\frac{\partial\psi}{\partial t}dx=\frac{d}{dt}\left(\int\psi^{*}\psi\,dx\right)=0. \tag{4-33}$$

这就是说，$\int\psi^{*}\psi\,dx$ 是一个与时间无关的常数．这点容易解释．若 ψ 是适当归一化的，则 $\psi^{*}\psi$ 是在 x 处找到粒子的几率；于是，这个积分是在任何地方找到粒子的几率，它是一

定的（即是 1），并且是常数．当然，就其相关的波动方程而言，ϕ 可以乘以任意常数，并且仍然是一个解．则 $\phi^*\phi$ 乘以这个常数的模方，积分是这个常数模方．

$\phi\phi^*$ 的积分是常数，对于我们定义 $\phi\phi^*$ 为几率幅具有根本性的意义．用传播子的概念讲，这意思是，若在 t_1 时刻 f 是波函数，则在 t_2 时刻它有同样的模方积分．即若

$$\phi(2)=\int K(2,1)f(1)dx_1, \tag{4-34}$$

则

$$\int \phi^*(2)\phi(2)dx_2=\int f^*(1)f(1)dx_1 \tag{4-35}$$

或者

$$\iiint K^*(2;x_1',t_1)K(2;x_1,t_1)f^*(x_1')f(x_1)dx_1dx_1'dx_2 = \int f^*(x_1)f(x_1)dx_1. \tag{4-36}$$

由于对任何 f，上式都成立，我们必须有

$$\int K^*(2;x_1',t_1)K(2;x_1,t_1)dx_2=\delta(x_1'-x_1). \tag{4-37}$$

这就是说，为了把 ϕ 解释为几率幅，传播子必须满足式（4-37）．我们已经用薛定谔方程推出了这点．直接用定义 K 的路径积分来证明这点及其他性质［例如式（4-38）和问题 4-7］比通过微分方程来证明可能更好些．当然，这样做是可能的，但证明过程不会像推导这样基本的关系那样简单和灵巧．人们可以用如下步骤证明式（4-37）：可以直接从表示 $\exp(i\varepsilon L/\hbar)$ 得到小间隔 $t_1=t_2-\varepsilon$ 的式（4-37）．再由归纳法，就得到完整的式（4-37）．利用路径积分处理量子力学问题的不利之处是，事实上，涉及 ϕ^* 或 K^* 的关系本身不是浅显的．

用 $K(1,3)$ 乘以式(4-37)再对 x_1 积分，可以证明：

$$\int K^*(2,1)K(2,3)dx_2 = K(1,3), \qquad (4-38)$$

其中 $t_2 > t_1 > t_3$. 将其与 $t_1 > t_2 > t_3$ 时的$\int K(1,2)K(2,3) \times dx_2 = K(1,3)$ 比较. 我们可用下述方式描述第二个关系：由 t_3 时刻出发，$K(2,3)$ 给出了其后时刻 t_2 的几率幅. 若我们希望得到更后时刻 t_1 的几率幅，则可以用传播子 $K(1,2)$ 来做到这点. 另一方面，若已知 t_2 时的几率幅，我们希望回头去找较早时刻 $t_1(<t_2)$ 的几率幅，则可以按照式(4-38)用函数 $K^*(2,1)$ 来找到它. 因此，我们可以说，$K^*(2,1)$ 消除了 $K(1,2)$ 的作用.

问题 4-7 证明：若 $t_1<t_3$，则式(4-38)左边等于 $K^*(3,1)$.

4-2 与时间无关的哈密顿量

有确定能量的定态 哈密顿量 H 与时间无关的特殊情况在实际中是很重要的. 这相应于作用量 S 不显含与时间有关项的情形；即例如势 $\mathbf{A}$ 和 V 中不含 t. 在这种情况，传播子不可能与绝对时间有关，而只是时间间隔 t_2-t_1 的函数. 由于这个事实，波函数是时间的周期函数.

研究微分方程最容易看出有些什么结果. 由薛定谔方程(4-14)出发，我们试探 $\psi = f(t)\phi(x)$ 形式的特解，这是一个只含时间的函数乘以一个只含位置的函数. 将其代入薛定谔方程，得

$$-\frac{\hbar}{i}f'(t)\phi(x) = Hf(t)\phi(x) = f(t)H\phi(x) \qquad (4-39)$$

或

$$-\frac{\hbar}{i}\frac{f'}{f}=\frac{1}{\phi}H\phi. \tag{4-40}$$

此式左边与 x 无关，而右边与 t 无关．若它们始终相等，则两边无论与变量 t 或变量 x 都无关． 亦即每边都必须是常数．我们称这个常数为 E． 于是 $f'=-(i/\hbar)Ef$ 或 $f=\exp\times(-iEt/\hbar)$，并乘上一个任意常数因子．这样，此特解有下述形式：

$$\psi(x,t)=\left[\exp\left(-\frac{i}{\hbar}Et\right)\right]\phi(x), \tag{4-41}$$

其中 ϕ 满足

$$H\phi=E\phi. \tag{4-42}$$

也就是说，对这个特解，波函数以确定频率振荡．可见，波函数振荡的频率在经典物理中相应于能量． 所以我们可以说，当波函数是这种特别形式时，状态有确定能量 E．对于 E 的每一个值，都必须找出不同的特定函数 ϕ [方程(4-42)的一个解].

一个粒子在 x 处的几率是该处波函数 ψ 的模方，即 $|\psi|^2$．由于式(4-4)，这等于 $|\phi|^2$，并且与时间无关．即在任何地方找到粒子的几率与时间无关．在这种情况下，我们说系统处于稳定态，所谓稳定是指几率作为时间的函数不发生变化．

这个情况与测不准原理多少有点联系；对于我们精确知道能量 E 的情况，必然完全不能确定时间．这与下述思想一致，处于特定状态中的原子的性质绝对与时间无关，所以在任何时刻我们都可以得到同样结果．

假设 E_1 是一个可能的能量，对于它，方程(4-42)有解 ϕ_1；E_2 是另一个能量值，对于它，方程(4-42)有另一个解 ϕ_2．这样，我们知道了薛定谔方程的两个特解，即

$$\psi_1 = \left[\exp\left(-\frac{i}{\hbar}E_1 t\right)\right]\phi_1(x)$$

和 (4-43)

$$\psi_2 = \left[\exp\left(-\frac{i}{\hbar}E_2 t\right)\right]\phi_2(x).$$

因为薛定谔方程是线性的，显然，若 ψ 是它的解，则 $c\psi$ 也是它的解. 并且，若 ψ_1 是它的解，ψ_2 又是它的解，则 ψ_1 与 ψ_2 的和也是它的一个解. 显然，函数

$$\psi = c_1\left[\exp\left(-\frac{i}{\hbar}E_1 t\right)\right]\phi_1(x) + c_2\left[\exp\left(-\frac{i}{\hbar}E_2 t\right)\right]\phi_2(x) \tag{4-44}$$

也是薛定谔方程的解.

事实上，可以证明：若知道了 E 的所有可能值及其相应的函数 ϕ，则方程(4-14)的任何解 ψ 都可以写成这些有确定能量特解的线性组合.

正如我们在节 4-1 中证明过的，在任何地方，粒子的总几率是常数. 无论 c_1 和 c_2 是什么值，这一点总是正确的，因此，应用 ψ 的式(4-44)，我们有

$$\int\psi^*\psi dx = c_1^*c_1\int|\phi_1|^2dx + c_1^*c_2\left\{\exp\left[\frac{i}{\hbar}(E_1 - E_2)t\right]\right\}\cdot\int\phi_1^*\phi_2dx + c_1c_2^*\exp\left[-\frac{i}{\hbar}(E_1 - E_2)t\right]\cdot\int\phi_1\phi_2^*dx + c_2^*c_2\int\phi_2^*\phi_2dx. \tag{4-45}$$

因为它们给出的结果必定为常数，因此，对于 c_1 和 c_2 的所有可能的选择，时间变量项(即包括 $\exp[\pm(i/\hbar)(E_1 - E_2)t]$ 的项)必须为零. 这意味着，

$$\int_{-\infty}^{\infty}\phi_1^*\phi_2dx = \int_{-\infty}^{\infty}\phi_1\phi_2^*dx = 0. \tag{4-46}$$

任何两个函数 f 和 g 只要满足 $\int f^*g dx = 0$，我们说它们是正交的。这样，式(4-46)说明：能量不同的两个状态是正交的。

后面我们将研究诸如 $\int f^*gdx$ 等表达式的含义，并将看到，式(4-46)记述了下述事实：若已知一个粒子有能量 E_1 [因此波函数为 $\psi_1 = \exp(iE_1t/\hbar)\phi_1$]，则发现它有另一不同能量 E_2 [即波函数为 $\exp(iE_2t/\hbar)\phi_2$] 的几率幅必然是零。

问题 4-8 由 H 是厄米的这一事实证明，E 是实数。[在式(4-30)中选 $f = g = \phi$.]

问题 4-9 由 H 是厄米的这一事实证明，式(4-46)成立。[在式(4-30)中选 $f = \phi_2, g = \phi_1$.]

定态函数的线性组合 假设相应于一组能级 E_n 的函数不仅是正交的，而且也是归一化的，即其模方遍及所有 x 的积分等于 1。于是我们将有

$$\int_{-\infty}^{\infty} \phi_n^*(x)\phi_m(x)dx = \delta_{nm}, \tag{4-47}$$

其中 δ_{nm} 是克朗内克 δ 符号，它的定义为：当 $n \neq m$ 时，$\delta_{nm} = 0$；而当 $n = m$ 时，$\delta_{nm} = 1$。许多函数可以表示为这种 ϕ_n 的线性组合。特别是，可以作为波函数的任何函数都能够如此表示。即

$$f(x) = \sum_{n=1}^{\infty} a_n\phi_n(x). \tag{4-48}$$

系数 a_n 容易得到，用 $\phi_m^*(x)$ 乘方程(4-48)两边再遍及全部 x 积分，即得

$$\int_{-\infty}^{\infty} \phi_m^* f(x)dx = \sum_{n=1}^{\infty} a_n \int_{-\infty}^{\infty} \phi_m^*\phi_n dx = a_m. \tag{4-49}$$

这样，

$$a_n = \int_{-\infty}^{\infty} \phi_n(x)f(x)dx. \tag{4-50}$$

于是，我们有恒等式

$$f(x)=\sum_{n=1}^{\infty}\phi_n(x)\int_{-\infty}^{\infty}\phi_n^*(y)f(y)dy$$

$$=\int_{-\infty}^{\infty}\left[\sum_{n=1}^{\infty}\phi_n(x)\phi_n^*(y)\right]f(y)dy. \qquad (4-51)$$

表示这个结果的另一个有意思的方式是利用 δ 函数的定义. 我们写

$$\delta(x-y)=\sum_{n=1}^{\infty}\phi_n(x)\phi_n^*(y). \qquad (4-52)$$

可以用这些函数 ϕ_n 和能量值 E_n 表示传播子 K. 我们通过下述考虑来做这件事. 让我们提出问题：若已知 $f(x)$ 是时刻 t_1 的波函数，那么时刻 t_2 的波函数是什么呢？在任何时刻 t 都可以把它写为

$$\psi(x,t)=\sum_{n=1}^{\infty}c_n\left[\exp\left(-\frac{i}{\hbar}E_nt\right)\right]\phi_n(x), \qquad (4-53)$$

因为它是薛定谔方程的解，并且任意解都可以写成这种形式. 但是在时刻 t_1，我们有

$$f(x)=\psi(x,t_1)=\sum_{n=1}^{\infty}c_n\left[\exp\left(\frac{-i}{\hbar}E_nt_1\right)\right]\phi_n(x)$$

$$=\sum_{n=1}^{\infty}a_n\phi_n(x), \qquad (4-54)$$

因为我们总可以用式(4-48)的形式表示 $f(x)$，所以我们得到

$$c_n=a_n\exp\left(\frac{i}{\hbar}E_nt_1\right). \qquad (4-55)$$

代入式(4-53)，有

$$\psi(x,t_2)=\sum_{n=1}^{\infty}c_n\left[\exp\left(-\frac{i}{\hbar}E_nt_2\right)\phi_n(x)\right.$$

$$= \sum_{n=1}^{\infty} a_n \left[\exp\left\{ \frac{i}{\hbar} E_n (t_1 - t_2) \right\} \right] \phi_n(x).$$

(4-56)

对于系数 a_n，应用式(4-50)，得

$$\psi(x, t_2) = \sum_{n=1}^{\infty} \phi_n(x) \left[\exp\left\{ -\frac{i}{\hbar} E_n (t_2 - t_1) \right\} \right]$$

$$\cdot \int_{-\infty}^{\infty} \phi_n^*(y) f(y) dy = \int_{-\infty}^{\infty} \sum_{n=1}^{\infty} \phi_n(x) \phi_n^*(y)$$

$$\cdot \left[\exp\left\{ -\frac{i}{\hbar} E_n (t_2 - t_1) \right\} \right] f(y) dy. \qquad (4-57)$$

最后这个式子用时刻 t_1 的波函数 $f(x)$ 完全决定了时刻 t_2 的波函数。以前我们曾用下式表示过这一关系：

$$\psi(x, t_2) = \int_{-\infty}^{\infty} K(x, t_2; y, t_1) f(y) dy. \qquad (4-58)$$

将上式与式(4-57)比较，我们最终得到了定义传播子 $K(2,1)$ 的表达式：

$$K(x_2, t_2; x_1, t_1) = \sum_{n=1}^{\infty} \phi_n(x_2)\ \phi_n^*(x_1)$$

$$\cdot \exp\left[-\frac{i}{\hbar} E_n (t_2 - t_1) \right]$$

$$\text{当 } t_2 > t_1, \quad = 0 \quad \text{当 } t_2 < t_1. \qquad (4-59)$$

问题 4-10 证明式(4-59)中定义的 K 满足薛定谔方程。

使 K 的这个表达式变换成更方便的表示式是非常有用的。所谓更方便的表示式是指完全用微分方程(4-42)的解来表示传播子，而后者本来是一个路径积分。

问题 4-11 对于三维自由粒子，证明：解

$$\phi_p = \exp\left(\frac{i}{\hbar} \mathbf{p} \cdot \mathbf{r} \right) \qquad (4-60)$$

具有能量 $E_p = p^2/2m$. 把矢量 $\mathbf{p}$ 看作下标 n 并注意到正交性. 即,只要 $\mathbf{p}\neq\mathbf{p}'$, 便有

$$\int^r \phi_{\mathbf{p}}^* \phi_{\mathbf{p}'} d^3\mathbf{r} = 0 \qquad \text{即使 } E_{\mathbf{p}} = E_{\mathbf{p}'}. \tag{4-61}$$

因此,自由粒子传播子必然是

$$K_0(\mathbf{r}_2, t_2; \mathbf{r}_1, t_1) = \sum_p \exp\left[-\frac{i}{\hbar}\mathbf{p}\cdot(\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1) - \frac{ip^2}{2\hbar m}(t_2 - t_1)\right]. \tag{4-62}$$

因为 $\mathbf{p}$ 是分布在一个连续区域中的, 所以遍及"记号" $\mathbf{p}$ 的求和实际上等价于遍及 $\mathbf{p}$ 的所有值的积分, 即

$$\sum_p^{\text{连续}} (\ ) = \int^p (\quad) \frac{d^3\mathbf{p}}{(2\pi\hbar)^3}. \tag{4-63}$$

这样,我们找到了由下式给出的自由粒子传播子:

$$K_0(\mathbf{r}_2, t_2; \mathbf{r}_1, t_1) = \int^p \exp\left[-\frac{i}{\hbar}\mathbf{p}\cdot(\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1) - \frac{ip^2}{2m\hbar}(t_2 - t_1)\right]\frac{d^3\mathbf{p}}{(2\pi\hbar)^3} \tag{4-64}$$

问题 4-12 通过配平方来完成积分 (4-64). 证明会得到自由粒子传播子的形式[即式 (3-3) 的三维形式].

4-3 自由粒子波函数的归一化

像问题 4-11 中那样给出的自由粒子传播子的推导方法是不能令人满意的,有两个互相有关的理由. 第一,如果状态处于一个连续区域中(如对于自由粒子,任何 $\mathbf{p}$ 都是允许的),则式(4-62)中使用的对分立态 n 求和的思想不能令人满意. 第二,自由粒子的平面波函数虽然是正交的,却不能归一化,就是说, $\int_{-\infty}^{\infty} \phi^*\phi dx = \int_{-\infty}^{\infty} 1\, dx = \infty$, 因此,推导式(4-62)所用过的条件(4-47)不能满足. 可以用一个完全直截了当的数学方法把它们都克服掉. 让我们回到把任意函数表示成本征函数之和,然后开始推导,

$$f(x)=\sum_n a_n\phi_n(x),\tag{4-65}$$

现在我们允许状态一部分（甚至全部）处于一个连续区域. 因此，对 n 的求和至少必须部分地由积分代替. 用数学上的谨慎方法，人们可以找到 k 的正确表达式，它与式（4-62）类似，而且当状态是在连续区内时也可以使用.

箱归一化 许多物理学家喜欢另一个不那么严格的方法. 他们用下述方式修改原来的问题；这个方法出于物理原因，不是根本上修改结果，而仍让状态有分立能量，所有简单求和现在仍是简单求和. 在我们的例子中，可以用下面方法完成这点. 我们所研究的是在有限时间内，粒子于时刻 t_1 从 x_1 点开始；于时刻 t_2 跑到 x_2 点的几率幅. 若这两点只是分开一个有限距离，并且时间不是特别长，则确实，无论粒子是真正自由的还是关在体积为 V 的某个巨大箱子（其壁远离 x_1 和 x_2）中，所得到的几率幅没有什么明显不同. 仅当在时间 t_2-t_1 内粒子可能跑出箱壁又再回去，几率幅才会受到影响，但若箱壁相距足够远，那么出现上述情况的几率幅就可以忽略不计.

这个假设对某种特殊形状的箱壁会失效总是可能的，例如，当 x_2 处于从 x_1 出发、又由壁反射回来的波的聚焦点上时，就是这样. 有时有些人用处于大球形箱子中心的系统来代替真空中的系统，这样就会带来一定误差. 事实上，精确地位于一个完整的球中心的系统可能有一种效应（像一个非常圆的物体阴影中心有一个亮点），当球半径趋向无限大时，它也不会消失. 对于另一种形状，或系统偏离球心，这种表面效应就会消失.

首先考虑一维情形. 于是，真空中与空间有关的波函数是 $\exp\cdot(ipx/\hbar)$（任何 p，正的或负的）. 比如说，如果 x 的区域

只限制在 $-L/2$ 和 $L/2$ 之间，那末 ϕ 会是什么样的函数呢？答案与边界条件规定 ϕ 在 $x=-L/2$ 和 $x=L/2$ 上的值有关．物理上最容易理解的条件是：对粒子来说，壁是一个非常高的排斥势，因此把粒子囚禁起来了(即完全反射)．这相当于当 $x=-L/2$ 和 $x=L/2$ 时，$\phi(x)=0$．波动方程

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2\phi}{\partial x^2}=E\phi \tag{4-66}$$

在 $|x|<L/2$ 区域中，相应于 $E=p^2/2m=\hbar^2k^2/2m$ 的解是

$$\exp(ikx) \quad 和 \quad \exp(-ikx)$$

以及它们的任何线性组合．除非 $k=n\pi/L$ (n 是整数)，否则无论 $\exp(ikx)$ 还是 $\exp(-ikx)$ 都不能满足边界条件．n 是奇数时取它们两者之和的一半(这是 $\cos kx$)，而当 n 是偶数时取它们两者的差再乘以 $i/2$ (是 $\sin kx$)，便给出令人满意的解，正如图 4-1 所示．这样，状态函数是正弦和余弦而能级是分立的(即不连续)．

若把解写为

$$\sqrt{\frac{2}{L}}\cos kx \quad 和 \quad \sqrt{\frac{2}{L}}\sin kx,$$

则它们是归一化的，因为

$$\int_{-L/2}^{L/2}\left(\sqrt{\frac{2}{L}}\cos kx\right)^2dx=1. \tag{4-67}$$

遍及状态求和就是遍及 n 的求和．比如说，若我们考虑 L 非常大而 x 不大(箱壁远离所讨论的点)时的正弦波函数(这样，n 取偶数)，则相继函数之差只是一个小量：

$$\sqrt{\frac{2}{L}}\left[\sin 2\pi(n+1)\frac{x}{L}-\sin 2\pi n\frac{x}{L}\right]$$
$$=2\sqrt{\frac{2}{L}}\cos 2\pi\frac{2n+1}{2}\frac{x}{L}\sin 2\pi\frac{x}{2L}$$

$$\simeq \sqrt{\frac{2}{L}}\,\frac{2\pi x}{L}\cos 2\pi\left(n+\frac{1}{2}\right)\frac{x}{L}, \tag{4-68}$$

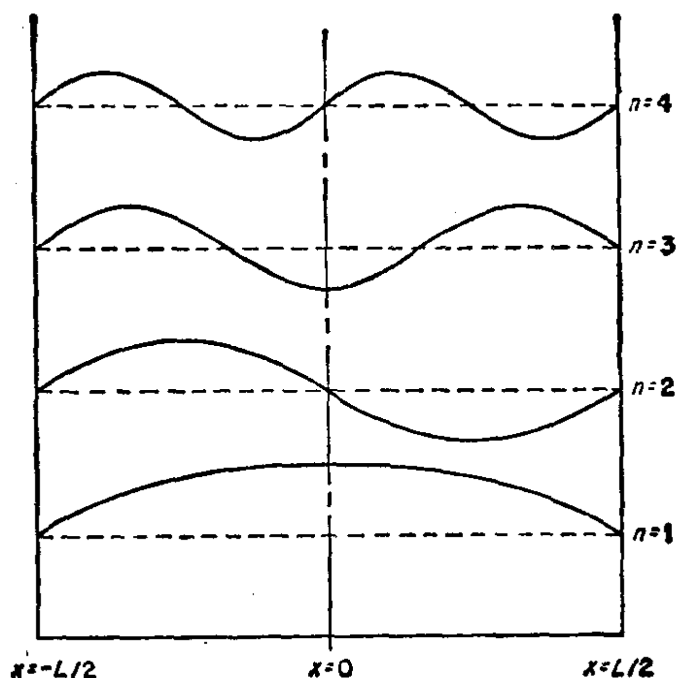


图 4-1　一维箱归一化波函数的形状．画出了头四个．它们相应的能级是 $E_1 = \hbar^2\pi^2/2mL^2$, $E_2 = 4E_1$, $E_3 = 9E_1$, $E_4 = 16E_1$．对于实际问题，这儿的能量的绝对大小并不重要，因为它与我们虚构的箱子尺度有关．而各个状态能级之间的关系是有意义的

这个差近似地正比于一个小量 x/L．因此，对 n 求和可以用遍及 $k = 2n\pi/L$ 的积分来代替．因为 k 的各个相继的允许值（对于正弦函数）之间的差值为 $2\pi/L$，所以 Δk 区间中有 $\frac{L}{2\pi}\Delta k$ 个态．所有这些，对波函数是余弦的态也适用．因此，在我们的公式中，可以用积分代替求和：

$$\sum_{n=0}^{\infty}(\quad) \to \int_{\infty}^{0}(\quad)\frac{dk}{2\pi}L; \tag{4-69}$$

记住，要对两类波函数（即 $\sqrt{2/L}\cos kx$ 和 $\sqrt{2/L}\sin kx$）都运用这个结果并且相加起来．

用 $\sin kx$ 和 $\cos kx$ 作波函数常常不方便．我们更愿意

用其线性组合 $\exp(ikx)=\cos kx+i\sin kx$ 和 $\exp(-ikx)=\cos kx-i\sin kx$. 由于我们的箱子限制，我们不得不用正弦和余弦，而不用其线性组合，因为对于给定的 k，只有其中一个(正弦或余弦，而不是两者同时都是)是问题的解. 但是若可以忽略由 k 的这些小差别引起的小误差，则我们仍可期望从这些新的线性组合得到正确结果. 将其归一化后是

$$\sqrt{1/L}\exp(ikx) \quad 和 \quad \sqrt{1/L}\exp(-ikx).$$

因为波 $\exp(-ikx)$ 可看成是 k 取负值的波 $\exp(ikx)$，于是我们的新程序（包括两类波函数的相加）变成了下述实际规则:

为了处理自由粒子波函数 $\exp(ikx)$，将它们在长度为 L 的 x 区域中归一化[即令 $\phi=\sqrt{1/L}\exp(ikx)$]，并且用 k 的积分代替对状态的求和，其规则为: 在 k 到 $k+dk$ 的区域内，状态的数目是 $Ldk/2\pi$，k 的区间是 $-\infty$ 到 ∞.

周期边界条件 有时，用下面的论述来避免在正弦、余弦及指数之间兜圈子. 因为箱壁无论如何是人为的，所以只要它足够远，它的特定位置和特定边界条件就不应该产生任何物理差别. 因此，可以不用物理上的简单条件，即在 $x=L/2$ 和 $x=-L/2$ 处 $\phi=0$，而代之以另外两个条件，由它们确实会直接得到解 $\exp(ikx)$. 它们是

$$\phi(x)\left(在\,x=\frac{L}{2}\,处\right)=\phi(x)\left(在\,x=-\frac{L}{2}\,处\right) \tag{4-70}$$

和

$$\phi'(x)\left(在\,x=\frac{L}{2}\,处\right)=\phi'(x)\left(在\,x=-\frac{L}{2}\,处\right). \tag{4-71}$$

因为在整个空间内，要求 ϕ 以 $x=L$ 为周期而周期性变化会导致同样结果，所以这又称为*周期边界条件*. 容易证实，

函数$\sqrt{1/L}e^{ikx}$ 是解，在区域 L 中归一化，只要 $k=2\pi n/L$，其中 n 是整数（正数、负数或零）。 由此直接得出我们的规则。

在三维空间，我们可以看到，使用在三个方向上边长各为 L_x、L_y、L_z 的矩形箱子会有什么结果。让我们使用周期性边界条件，即在一个面上各点的波函数的大小和一阶导数分别等于对面相应点上波函数的大小和一阶导数。归一化的自由粒子波函数是

$$\sqrt{\frac{1}{L_x}}\exp(ik_xx)\sqrt{\frac{1}{L_y}}\exp(ik_yy)\sqrt{\frac{1}{L_z}}\exp(ik_zz)$$
$$=\frac{1}{\sqrt{V}}\exp(i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}),\tag{4-72}$$

其中 $V=L_xL_yL_z$ 是箱子的体积；k_x、k_y、k_z 的允许值分别是 $2\pi n_x/L_x$、$2\pi n_y/L_y$、$2\pi n_z/L_z$，式中 n_x、n_y、n_z 都是整数。 进而，k_x 在 dk_x 范围内、k_y 在 dk_y 范围内、k_z 在 dk_z 范围内解的数目是

$$\frac{dk_x}{2\pi}L_x\frac{dk_y}{2\pi}L_y\frac{dk_z}{2\pi}L_z=\frac{d^3\mathbf{k}}{(2\pi)^3}V.\tag{4-73}$$

即在体积 V 中，归一化的平面波为$\sqrt{1/V}\exp(i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r})$。 在区域 $d^3\mathbf{k}$（$\mathbf{k}$ 空间中的微分体积）中的状态数是 $Vd^3\mathbf{k}/(2\pi)^3$。

让我们把这些用于问题 4-11，再回顾节 3-1 阐述过的动量与波数的关系 $p=\hbar k$。在式(4-64)中必须做两点变化。第一，因为过去用的波函数是 $\exp(i\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}/\hbar)$，而这里用的是$\sqrt{1/V}\exp(i\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}/\hbar)$，所以当两个波函数相乘时，会包含另外一个因子 $1/V$。第二，必须用 $V\int(\ )d^3\mathbf{p}/(2\pi\hbar)^3$ 代替符号 $\sum_p(\ )$，这就证明了节 4-2 的作法是合理的，也证明了问题

4-11 中给出的结果.

注意,因子 V 最后抵销了,实际上它们也必须是这样,因为当 $V\to\infty$ 时,传播子 K 必定与箱子的大小无关.

关于数学严格性的一些评注 看到计算的最后结果,体积 V 被抵销了,读者可能有一个或二个反应. 一个可能是:怎么那么巧! 它如应该那样地被抵销了,以使箱壁没有影响? 另一个也许是:为什么要用这种复杂的"不干净"又不严格的方式来做这件事? 加了箱壁,它又没有带来什么差别,等等;所有这些本来可以做得远为细致一些;严格的数学论证并不需要箱壁;等等. 有什么反映取决于你注意的是物理还是数学. 关于物理学中数学严格性的地位问题,数学家和物理学家之间有许多误解. 因此,这里议论一下每种方法(箱归一化或数学严格方法)的价值或许是适宜的.

当然,有一个比较不值一提的论点:哪个方法最容易为人熟悉,也就是哪一个需要的新知识最小. 以前,大多数物理学家已经看到过关于如何在箱子中计算状态的论述.

另一个论点是,数学严格解在物理上可能并不是严格的. 即箱子在事实上可能存在. 它可能不是矩形箱子,但是试验经常不是在露天,而是在房间里进行的. 尽管"箱壁没有影响"这点在物理上是有道理的,原来的问题也确实是理想化的体系. 把箱壁移至无穷远与代之以远远相对的精致镜子相比,并不是更令人满意的理想化方案. 在第一种理想化情况中,数学严格是被浪费了,因为箱壁并不是在无穷远.

箱壁方法是恰如其分地严格,或者说是恰如其分地不严格. 它有几个优点. 例如,在发现体积抵销的过程中我们了解到,理想化箱壁至少有一个方面(即它们离多么远)是不重要的. 这个发现使我们具有更直接的信念;环境的实际安排并不重要. 最后,实际上,当我们遇到有限样品时,已推出的

公式非常有用．例如在第八章，我们将用它去计算大方形的物质块中的声波模式．

另一方面，数学清晰论述的优点在于，它避免了许多不必要的相互抵销的细节．尽管使用箱壁方法人们可以了解箱壁怎样不会产生影响的有关情况，人们还是可以确信，无论如何这个方法是正确的，并且不希望转向细节来重新研究它．

归一化问题是一个特例，但是它说明了这一点．物理学家不能理解，在处理理想化了的物理问题时，数学家那么小心谨慎．物理学家知道，实际问题远为复杂．问题已经被直觉简化，直觉去掉了不重要的成份，而对剩下的部分还常常采用近似．

第五章 测量与算符

至此，我们已经描述了一些量子力学系统，似乎我们只打算测量位置坐标和时间．确实，所有对量子力学系统的测量最终都可以归结为测量位置和时间(例如，仪表上指针的位置或粒子飞行时间)．由于有这个可能性，因而借助于位置测量而系统化了的理论原则上完全足以描述所有现象．然而，方便的作法是，力争直接回答涉及诸如测量动量等问题，而不坚持设备的最原始记录必须是位置测量值，也不详细分析把动量信息转化成记录位置的那部分仪器．因此，这一章不再集中于粒子有确定位置的几率幅，我们将阐述发现动量、能量或其他物理量为某一确定值的几率幅的概念．

本章第一节将说明如何用动量和能量来描述一个系统．这里学到的概念将在第二节推广，以便普遍描述表示量子力学系统的各种方法．有一些我们能进行各种表象的相互转换的变换函数，它们有许多有意义的性质．其中有前一章引入的算符概念，我们将在本章第三节作进一步讨论．

5-1 动量表象

动量几率幅 迄今为止，我们已经用了以粒子位置来表述的几率概念．但是，如果我们希望测量动量，那么，是否有一个几率幅 $\phi(p)$？其模方会给出测量动量时粒子动量为 p 的几率 $P(p)$．事实上，确有这样的几率幅，而且我们很容易找到它．

某些测量动量（或其他物理量）的方法相当于测量位置，

因此，只要我们知道如何分析坐标测量，就可以分析它们．例如，一维情形，假设一个粒子在 $t=0$ 时的位置在 x 轴原点附近的 $\pm b$ 之间．这个不确定量 b 可以随意地大，只要它有限．我们可以用飞行时间技术测量这个粒子的动量；即我们可以观察粒子在时间 $t=T$ 内移动（假设没有任何力）的距离．若位置是 x，则速度是 x/T，动量是 $p=mx/T$．动量测量的误差为 $\pm mb/T$，只要 T 足够大，就能使这误差小到符合要求．

我们来分析按这个实验决定的动量几率 $P(p)$．动量在 p 和 $p+dp$ 之间的几率 $P(p)dp$ 是下面这一情况发生的几率 $P(x)dx$，即若所有影响粒子的势突然消失则在时间 T 之后会在点 x 和 $x+dx$ 之间发现粒子的几率．当然，这就要求我们用 $p=mx/T$ 把 p 与 x 联系起来．设粒子在 $t=0$ 时的波函数由 $f(y)$ 给出，我们的问题是要找出直接用 $f(y)$ 表示的 $P(p)$．

粒子在时间 $t=T$ 内到达 x 点的几率幅是

$$\psi(x,T)=\int_{-\infty}^{\infty}K_0(x,T;y,0)f(y)dy. \tag{5-1}$$

用自由粒子传播子 K_0 代入后，这个表达式变成

$$\psi(x,T)=\sqrt{\frac{m}{2\pi i\hbar T}}\exp\frac{imx^2}{2\hbar T}\int_{-\infty}^{\infty}\exp\left(-\frac{imxy}{\hbar T}+i\frac{my^2}{2\hbar T}\right)f(y)dy. \tag{5-2}$$

这个几率幅的模方给出粒子在 x 和 $x+dx$ 之间的几率．按照我们的定义，在 $T\to\infty$ 极限，这与粒子的动量在 p 与 $p+dp$ 之间的几率恒等．

$$P(x)dx=\frac{mdx}{2\pi\hbar T}\left|\int_{-\infty}^{\infty}\exp\left[\frac{im}{2\hbar T}(y^2-2xy)\right]f(y)dy\right|^2$$

$$= P(p)dp \quad 当\ T \to \infty. \tag{5-3}$$

再代入 $p = mx/T$，并取 $T \to \infty$ 的极限，结果是

$$P(p)dp = \frac{dp}{2\pi\hbar}\left|\int_{-\infty}^{\infty}\left[\exp\left(\frac{imy^2}{2\hbar T} - \frac{ipy}{\hbar}\right)\right]f(y)dy\right|^2. \tag{5-4}$$

我们早已假定，开始时粒子应限制在原点附近 $\pm b$ 的区域内。这意味着，对于绝对值大于 b 的 y，初始波函数 $f(y)$ 降到零。现在随着 T 变大，量 $imb^2/2\hbar T$ 变到小得可以忽略的程度。因为绝对值大于 b 的 y 对积分 (5-4) 没有贡献，几率

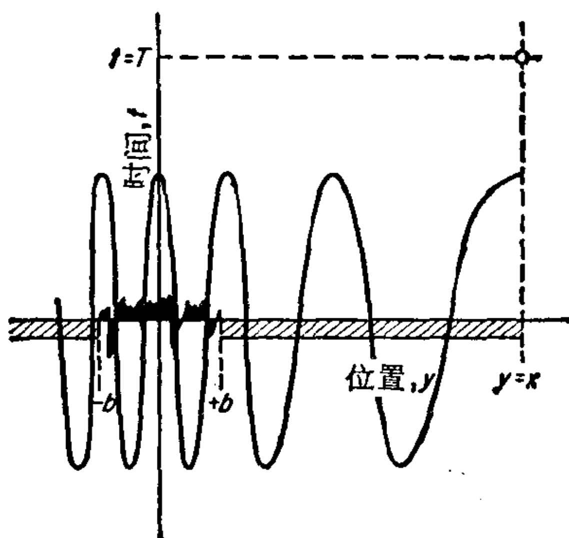


图 5-1 自由飞行粒子在时间间隔 T 内到达位置 x 的几率幅由两个函数的乘积决定。第一个是粒子从某个位置 y 开始的几率幅，如图中阴影曲线所示。第二个从 y 跑到 x 的几率幅是自由粒子传播子 $K(x,T;y,0)$，如图中波长缓慢变化的正弦波所示。(其中我们把最终位置 x 当作这个函数的原点，因为 y 是我们的变量。)若与 $f(y)$ 是非零的距离 $-b$ 到 $+b$ 相比较，点 x 距原点很远，则这个波的波长近似为常数。波的近似形式为 $\sim \exp[(-i/\hbar)(mx/T)y]$。这两个函数乘在一起并对 y 积分，便获得最后到达的几率幅。因为在相同时间 T 内，所有粒子都飞行近似相等的距离 x (还假设 $x \gg b$)，所以，这个最终的几率幅等价于粒子有动量 $p = mx/T$ 的几率幅

$P(p)dp$ 近似为 $dp/2\pi\hbar$ 乘以下面几率幅的模方[1]：

$$\phi(p)=\int_{-\infty}^{\infty}\exp\left(-i\frac{py}{\hbar}\right)f(y)dy. \qquad (5\text{-}5)$$

这个结果的另一种解释由图 5-1 给出，并由图 5-2 进一步展开.

式（5-5）给出的动量几率幅的表达式适用于一维情况.容易将这个定义推广到三维情形，这时动量几率幅是

$$\phi(\mathbf{p})=\int^{\mathbf{r}}\exp\left[-\frac{i}{\hbar}(\mathbf{p}\cdot\mathbf{r})f(\mathbf{r})d^3\mathbf{r}\right], \qquad (5\text{-}6)$$

其中，假定波函数 $f(\mathbf{r})$ 在三维坐标空间的所有点上有定义.这是 $t=0$ 时粒子具有动量 p 的几率幅.（注意，在 $t=T$ 时它没有定义.时间间隔 T 是测量装置的一部分，它可以改变而不影响动量几率幅.）这个几率幅的模方乘以动量微分元，就给出了动量 p 在三维动量空间间隔 $d^3\mathbf{p}/(2\pi\hbar)^3$ 内的几率.

我们已经分析了以飞行时间技术为基础的动量测量.然而，这种分析也适用于其他技术.分析测量动量的任何技术都会给出同样的动量几率幅.假定测量同一个量（动量）有两种方法（或技术），若其中之一给出的结果与另一个不同，则我们必须解释为什么这个或另一个仪器出错了.因此，如果同意飞行时间技术是测量动量的适当方法，那末，只要系统处于 $f(y)$ 态，任何其他测量动量的仪器必须给出同样的动量分布结果 $P(p)dp$. 任何测量动量仪器的结果分析都会给出动量 p 的几率幅的相同表示 $\phi(p)$，顶多可能差一个无关紧要的

1）许多作者愿意把因子 $1/2\pi\hbar$ 说成是在 $\phi(p)$ 的定义中的一部分，在那儿，它表示为 $1/\sqrt{2\pi\hbar}$. 然而，按照节 4-3 中的叙述，我们乐于把它写成我们已经用过的形式，并记住，对于每一维空间，动量的微分元总包括因子 $1/2\pi\hbar$. 例如，三维动量空间中动量的微分元是 $d^3\mathbf{p}/(2\pi\hbar)^3$.

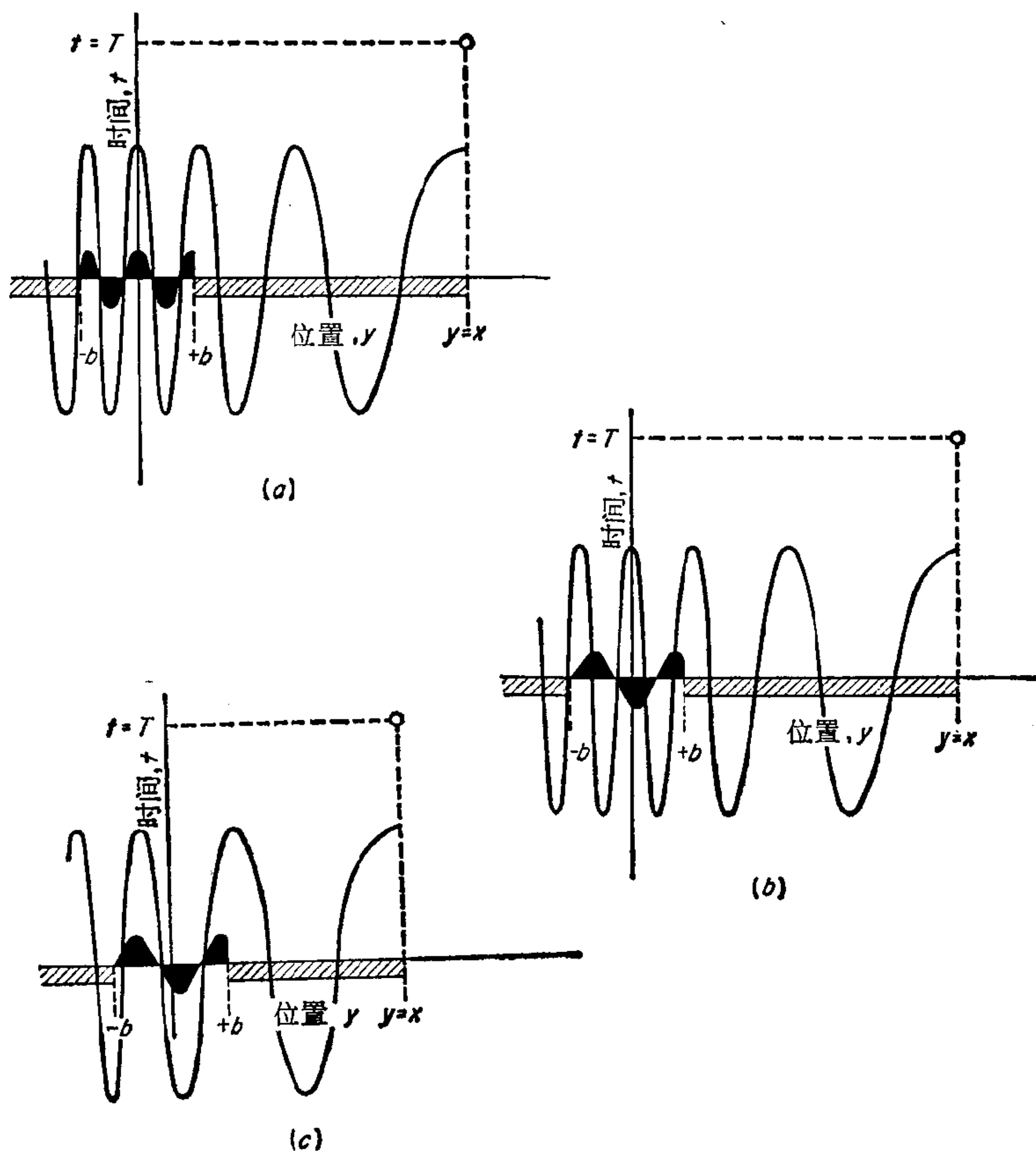


图 5-2　若几率幅 $f(y)$ 近似为周期函数，其波长与覆盖其上的传播子波长相等[如(a)所示]，则两个函数乘积的积分很大，即动量为 $p=mx/T$ 的几率很大.

另一方面，若某新函数 $f'(y)$的波长与传播子波长不同，如(b)所示，则取乘积后不同 y 值对积分的贡献会互相抵销. 于是，动量为 mx/T 的几率很小.

如果选择一个新的位置 x' 做为终点，如(c)所示，则传播子曲线的新区域复盖了 $-b$ 到 $+b$ 空间. 对于正确选择的 x'，这个新区域中的传播子波长与 $f'(y)$ 的相等，结果几率很大；即这个粒子取新的动量值 $p=mx'/T$ 的几率很大

常数位相[即 δ 为常数的因子 $\exp(i\delta)$]. 作为一例，考虑下面的问题.

问题 5-1 考虑任何一个设计得用经典近似方法来测量动量的实验装置，例如磁场分析仪. 用前几节概括的方法分析仪器. 证明会得到动量几率幅的同样结果.

变换到动量表象 我们已经把 $\psi(R, t)$ 叫做 t 时刻粒子处于 $\mathbf{R}$ 点的几率幅. 也已经找到动量几率幅是

$$\phi(\mathbf{p},t)=\int^{\mathbf{R}}\exp\left[-\frac{i}{\hbar}(\mathbf{p}\cdot\mathbf{R})\right]\psi(\mathbf{R},t)d^3\mathbf{R}. \quad (5\text{-}7)$$

我们将称它为在 t 时刻粒子动量为 $\mathbf{p}$ 的几率幅.

与坐标表象相比，更常用动量表象来分析问题，或者象人们常说的那样，与坐标空间相比，更经常在动量空间中分析问题. 实际上，这两种表象中的互相转换正是一个傅里叶变换. 这样，若已有动量表象而希望找到坐标表象，我们用下式给出的逆变换:

$$\psi(\mathbf{R},t)=\int^{\mathbf{p}}\exp\left[\frac{i}{\hbar}(\mathbf{p}\cdot\mathbf{R})\right]\phi(\mathbf{p},t)\frac{d^3\mathbf{p}}{(2\pi\hbar)^3}. \quad (5\text{-}8)$$

可以用描述其他几率幅结构时使用过的同样物理词汇来描述这一公式. 粒子处于位置 $\mathbf{R}$ 的几率幅由对所有可能情况的和给出. 在这种情况下，各种可能情况相应于两项的乘积. 其中之一是粒子动量为 $\mathbf{p}$ 的几率幅，由 $\phi(p)$ 给出. 另一项 $\exp(i\mathbf{p}\cdot\mathbf{R}/\hbar)$，是: 若粒子动量为 $\mathbf{p}$，它便是处于位置 $\mathbf{R}$ 的几率幅. 我们对第二项并不陌生，在问题 3-4 中已讨论过这个表达式.

注意，在变换式 (5-7) 中，指数函数中有负号. 这样的项可用与上一段相似的方式来描述；即我们可以说，$\exp(-i\mathbf{p}\cdot\mathbf{R}/\hbar)$ 是: 若粒子处于位置 $\mathbf{R}$，它就有动量 $\mathbf{p}$ 的几率幅.

动量表象中的传播子 在节 3-4 中我们已经说明，如

何从前一时刻 t_1 的波函数导出特定时刻 t_2 的波函数，这要借助于在 t_1 和 t_2 之间描述粒子运动的传播子． 即

$$\psi(R_2,t_2)=\int_{t_1}^{t_2}\int^{\mathbf{R}_1}K(\mathbf{R}_2,t_2;\mathbf{R}_1,t_1)\psi(\mathbf{R}_1,t_1)d^3\mathbf{R}_1dt. \tag{5-9}$$

也可以定义动量空间中的传播子，它在对应的表达式中使用．这样，t_2 时刻的动量几率幅可以由早一时刻 t_1 的动量几率幅推出:

$$\phi(\mathbf{p}_2,t_2)=\int_{t_2}^{t_2}\int^{\mathbf{p}_1}\mathscr{K}(\mathbf{p}_2,t_2;\mathbf{p}_1,t_1)\cdot\phi(\mathbf{p}_1,t_1)\frac{d^3\mathbf{p}_1}{(2\pi\hbar)^3}dt_1. \tag{5-10}$$

在式(5-9)中，用式(5-8)代替 $\psi(\mathbf{R}_1,t_1)$，再取 $\psi(\mathbf{R}_2,t_2)$ 的傅里叶变换，以便求得 $\phi(\mathbf{p}_2,t_2)$，就象在式(5-7)中那样，我们看到，动量表象中的传播子由坐标表象中的传播子表示的表达式是

$$\mathscr{K}(\mathbf{p}_2,t_2;\mathbf{p}_1,t_1)=\int^{\mathbf{R}_1}\int^{\mathbf{R}_2}\exp\left[-\frac{i}{\hbar}(\mathbf{p}_2\cdot\mathbf{R}_2)\right]K(\mathbf{R}_2,t_2;\mathbf{R}_1,t_1)\cdot\exp\left[\frac{i}{\hbar}(\mathbf{p}_1\cdot\mathbf{R}_1)\right]d^3\mathbf{R}_1d^3\mathbf{R}_2. \tag{5-11}$$

例如，在动量空间中描述自由粒子运动的传播子是

$$\begin{aligned}&\mathscr{K}_0(\mathbf{p}_2,t_2;\mathbf{p}_1,t_1)\\&=\int^{\mathbf{R}_1}\int^{\mathbf{R}_2}\exp\left[-\frac{i}{\hbar}(\mathbf{p}_2\cdot\mathbf{R}_2)K_0(\mathbf{R}_2,t_2;\mathbf{R}_1,t_1)\right]\\&\quad\cdot\exp\left[\frac{i}{\hbar}(\mathbf{p}_1\cdot\mathbf{R}_1)\right]d^3\mathbf{R}_1d^3\mathbf{R}_2\\&=\begin{cases}(2\pi\hbar)^3\delta^3(\mathbf{p}_1-\mathbf{p}_2)\exp\left[-\dfrac{i|\mathbf{p}_1|^2}{2\hbar m}(t_2-t_1)\right] & \text{当 } t_2>t_1,\\ 0 \qquad \text{当 } t_2<t_1.\end{cases}\end{aligned} \tag{5-12}$$

[最后一行来源于约定 (4-28).] 这个表达式中出现 δ 函数

表明，自由粒子的动量不变，如图 5-3 所示．然而，动量波函数的位相按照因子 $\exp(-iEt/\hbar)$ 连续变化，其中 $E=p^2/2m$．由式 (5-12) 给出的这个结果也可以从式(4-64)直接看出来。

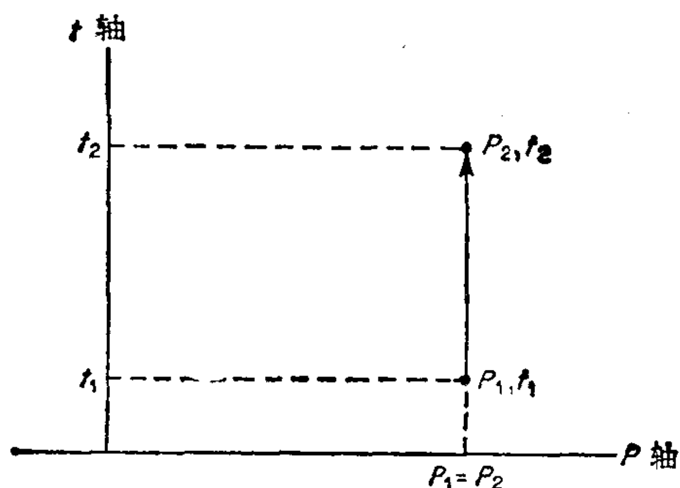


图 5-3　自由粒子在动量空间的传播子不像在坐标空间的传播子．在动量空间，只有一条路径可以使粒子在 t_2 时刻达到动量值 p_2．这一单一的路径必须开始于动量 $p_1=p_2$．没有其他路径对这个传播子有贡献

后一传播子为自由粒子提供了比坐标空间中所提供的远为简单的表达式．一般，当粒子不是自由的，而是在某个势影响下运动时，动量表象中的传播子不再那么简单．但当势的效应可以表示为微扰展开时，它又变得很简单了（参看第六章）．

能量-时间变换　　在许多应用中，尤其是在相对论量子力学中，最好用对称形式处理空间和时间变量．这样，在从坐标表象转换为动量表象的变换过程中，我们就包含了由时间转换为能量的变换．传播子的完整变换就是

$$k(\mathbf{p}_2,E_2;\mathbf{p}_1,E_1)$$
$$=\int^{R_1}\int^{R_2}\int_{-\infty}^{\infty}\int_{t_1}^{\infty}\exp\left[-\frac{i}{\hbar}(\mathbf{p}_2\cdot\mathbf{R}_2)+\frac{i}{\hbar}E_2t_2\right]$$

$$\cdot K(\mathbf{R}_2,t_2;\mathbf{R}_1,t_1)\exp\left[\frac{i}{\hbar}(\mathbf{p}_1\cdot\mathbf{R}_1)-\frac{i}{\hbar}E_1t_1\right]$$

$$\cdot d^3\mathbf{R}_1d^3\mathbf{R}_2dt_1dt_2. \tag{5-13}$$

这里能量 E 不等于 $p^2/2m$，而是确定传播子所需要的另一个独立变量(时间的系数)．仅当系统永远(无限的时间)处于同样的能量状态，才可能用精确的能量建立能量和动量之间的关系．

作为一个例子，我们将计算自由粒子的传播子．在这种情况下，利用式(5-12)给出的结果，其中遍及 $\mathbf{R}_1$ 和 $\mathbf{R}_2$ 的积分已经求出来了．这样，剩下遍及 t_1 和 t_2 的积分．作代换 $t_2=t_1+\tau$．于是双重积分可以写成

$$\int_{-\infty}^{\infty}\exp\left[\frac{i}{\hbar}(E_2-E_1)t_1\right]dt_1$$

$$\cdot\int_0^{\infty}\exp\left[\frac{i}{\hbar}\left(E_2-\frac{p^2}{2m}\right)\tau\right]d\tau. \tag{5-14}$$

这两个积分中的第一个是狄拉克 δ 函数的积分表示，具体地讲，它是 $2\pi\hbar\delta(E_2-E_1)$．第二个积分的形式为

$$\int_0^{\infty}\exp(i\omega\tau)d\tau. \tag{5-15}$$

这后一积分在量子力学问题中经常出现．若 ω 是实数，则积分不收敛． 为了完成现在的计算，我们把 ω 换成复数 $\omega+i\varepsilon$．当 ω 和 ε 都是实数时，积分的值为 $i/(\omega+i\varepsilon)$．

现在一个可能的办法是，取这个因子当 ε 趋近于零时的极限，并把结果直接解释成 i/ω．然而，在将来的工作中，这种解释会导致不正确(或说不完全)的结果．我们正在计算的这个函数是传播子，在将来的工作中，常常要遍及 ω 的值或与之相当的变量对它(乘以某其他函数)积分．如果从表达式中去掉 ε，那么这种积分在 $\omega=0$ 处会有极点，我们将完全不

知如何办.

在这种极点处只取积分的主要部分是不正确的，它将导致错误的结果. 具体地讲，这种结果意味着：对这个传播子作逆变换，不会返回去给出从之开始的原来坐标表象的传播子. 此变换结果与正确的传播子的差别在于，对小于零的时间值，此变换结果不会等于零. 由这个积分获得正确结果的一个方法是，把这个极点放到实轴上方一无限小距离处. 只要把 ε 留在表达式中就可以做到这点.

若我们使这个表示有理化

$$\frac{i}{\omega+i\varepsilon}=\frac{i(\omega-i\varepsilon)}{\omega^2+\varepsilon^2}=\frac{i\omega}{\omega^2+\varepsilon^2}+\frac{\varepsilon}{\omega^2+\varepsilon^2}, \quad (5\text{-}16)$$

则我们可以把右边的第一项解释为 i/ω，并且在以后涉及这一项的积分中使用其主要部分. 第二项在 ε 趋近零时变成 $\pi\delta(\omega)$，并且在以后的积分中必须把它解释成这样. 这就是说，如果希望用更精确的数学定义，那么应该用 P. P. $(i/\omega)+\pi\delta(\omega)$ 代替 $i/(\omega+i\varepsilon)$. 这意味着

$$\int_0^\infty \exp(i\omega\tau)d\tau=\lim_{\varepsilon\to 0}\frac{i}{\omega+i\varepsilon}=\text{P. P.}\left(\frac{i}{\omega}\right)+\pi\delta(\omega). \quad (5\text{-}17)$$

在所有包含 ε 的表示式中都隐含着应取 $\varepsilon\to 0$ 时的极限.

回过头来计算传播子，我们用 $E_2-p^2/2m$ 代替 ω 发现，

$$k_0(\mathbf{p}_2,E_2;\mathbf{p}_1,E_1)=(2\hbar\pi)^4\delta^3(\mathbf{p}_2-\mathbf{p}_1)\delta(E_2-E_1)i\cdot\left(E_1-\frac{p_1^2}{2m}+i\varepsilon\right)^{-1}. \quad (5\text{-}18)$$

在这个表达式中存在 δ 函数意味着，在自由粒子的运动过程中，无论是能量 E 还是动量 $\mathbf{p}$ 都不变. 这个式子的最后一个因子表明了能量和动量对粒子运动的影响. 即一个具有能量 E 动量 $\mathbf{p}$ 的自由粒子由一点运动到另一点的几率幅正比于

$i(E - p^2/2m + i\varepsilon)^{-1}$.

本节前面曾叙述过，能量 E 一般不恒等于 $p^2/2m$，而是另一个独立变量. 为了理解这一区别，我们来看看自由粒子传播子，它是时空中的类波函数，其中 E 是时间的系数，因此具有频率的性质. 式(5-12)中给出的这个传播子有图 5-4 中所示的形状(图是相对于时间差 $T = t_2 - t_1$ 画的).

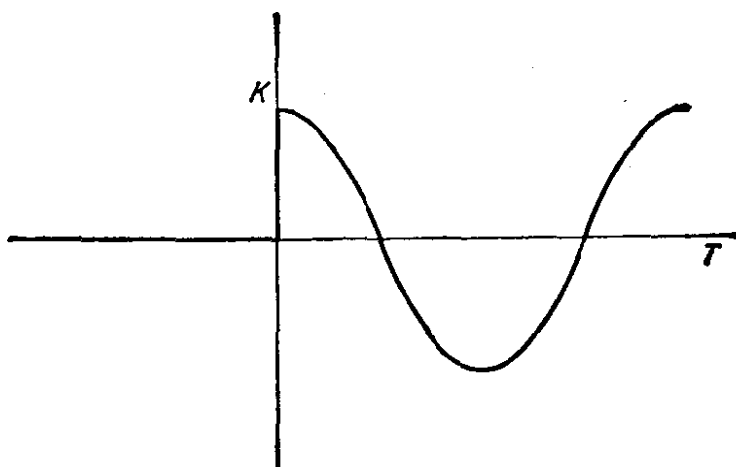


图 5-4 相对于时间画出的自由粒子传播子的实部. 对于负的时间值，函数是零，因此，在 $t = 0$ 时开始有一个急剧的跳跃，接着连续下去犹如一个有恒定振幅和恒定频率的余弦波

对于 T 小于零的值，$\mathscr{K}$ 等于零，在 $T = 0$ 时它突然开始振荡. 由时间表象到能量表象的变换等价于傅里叶变换. 因为开始时波形急剧跳跃(在 $T = 0$ 处)，所以傅里叶变换包含全部频率分量，因而也包括全部能量分量. 若函数延展一个长的时间间隔(许多周期)，那么在傅里叶变换中一个频率逐渐占压倒优势. 对于自由粒子，这个占压倒优势的频率相应于能量 $E_0 = p^2/2m$.

为此，自由粒子传播子包含因子

$$\frac{i}{E_1^2 + p_1^2/2m + i\varepsilon} = \text{P. P.}\left(\frac{i}{E_1^2 - p^2/2m}\right) + \pi\delta\left(E_1^2 - \frac{p^2}{2m}\right), \tag{5-19}$$

其中右边第一项说明起源于 $t=0$ 时突然开始的短暂效应.第二项给出定态性质,并表明:若我们等的时间足够长,则所发现的唯一能量是通常的 $p^2/2m$;但是,靠近 $t=0$ 时,能量不是由这个经典公式给定.

问题 5-2 如果我们定义

$$k(x_2,E_2;x_1,E_1)=\iint \exp\left(\frac{i}{\hbar}E_2t_2\right)K(x_2,t_2;x_1,t_1)\cdot\exp\left(-\frac{i}{\hbar}E_1t_1\right)dt_1dt_2 \tag{5-20}$$

用来仅变换时间变量而不变换空间变量,则请证明:对于哈密顿量 H 与时间无关的系统,有

$$k(x_2,E_2;x_1,E_1)=2\pi\hbar i\delta(E_2-E_1)\sum_m\frac{\varphi_m(x_2)\varphi_m^*(x_1)}{E_1-E_m+i\delta}, \tag{5-21}$$

其中 φ_m 和 E_m 是 H 的本征函数和本征值.

5-2 量子力学变量的测量

特征函数 在前一节我们已经证明,为测量动量设计的实验如何导致了动量分布几率的定义.即由正确设计的实验结果,我们可以回答下述问题:粒子动量为 $\mathbf{p}$ 的几率是多少?从动量几率函数的存在问题开始,我们还进一步发现了用动量变量写出的波函数或几率幅.事实上,我们发现,正象我们以前所使用的时空表象一样,动量能量表象也可以全面描述各种系统,全面地分析各类问题.

这些结果还可适用于动量以外的物理变量.任何一个物理量只要可以用实验测量,就可以有一个几率函数与之相联系,如果实验可以测量与系统相关的某特征量 A(例如动量的 x 分量),那么,在重复实验几次以后,将可能构造出几率函数 $P(a)$,它给出在任何特定实验中发现 A 的数值等于 a 的几率.

把几率幅与这种几率函数联系起来一般是可能的．应该用测量的变量和为了完全描述系统所必要的其他变量一起确定此几率幅．让我们看看，推广动量测量的例子会引起一些什么问题．首先，我们只取一维，不过推广到 n 维情况的过程是明显的．我们问：系统是否有性质 G？例如，G 可以代表这一叙述：“量 A 的值等于 a．”为回答这个问题，我们必须有某种实验方法．因此，我们想象某种仪器可以如此设计：如果它有性质 G，则粒子会通过这仪器并达到某个屏（或仪表）的某个确定点（或刻度）．

这个几率可以写为

$$P(G)=\left|\int K_{\exp}(\zeta,x)f(x)dx\right|^2, \tag{5-22}$$

如果 $f(x)$ 是所测量系统的波函数，$K_{\exp}(\zeta,x)$ 是通过特定实验仪器的传播子，ζ 就是具有性质 G 的粒子到达的位置．这个几率有另一种数学形式

$$P(G)=\left|\int g^*(x)f(x)dx\right|^2, \tag{5-23}$$

其中我们已经令

$$g^*(x)=K_{\exp}(\zeta,x). \tag{5-24}$$

（以后会看到，把它定义成一个函数的复数共轭只是为了方便．）于是我们可以说，

$$\phi(G)=\int g^*(x)f(x)dx \tag{5-25}$$

是系统具有性质 G 的几率幅．这个概念在图 5-5 中得到进一步描述．

出于下述原因，我们用函数 $g^*(x)$ 来确定这个性质．假设另外某个实验有不同的装置，因此有不同的传播子 $K_{\exp'}(\eta,x)$，可用它来测量同样的性质．在第二个实验中，粒子到达 η 点．于是发现，系统有性质 G 的几率是

$$\left|\int K_{\exp'}(\eta, x) f(x) dx\right|^2 \quad 或 \quad \left|\int g'^*(x) f(x) dx\right|^2. \qquad (5\text{-}26)$$

因为我们所测量的性质是同一个，所以在每种情况下必须得到 $P(G)$ 的同一个结果，与在前一个实验中所得的一样．就是说，在 $f(x)$ 为任意函数时，都必须有

$$\left|\int g'^*(x) f(x) dx\right|^2 = \left|\int g^*(x) f(x) dx\right|^2. \qquad (5\text{-}27)$$

这意味着，$g^*(x) = g'^*(x)$ 顶多差一个不重要的常数相因子

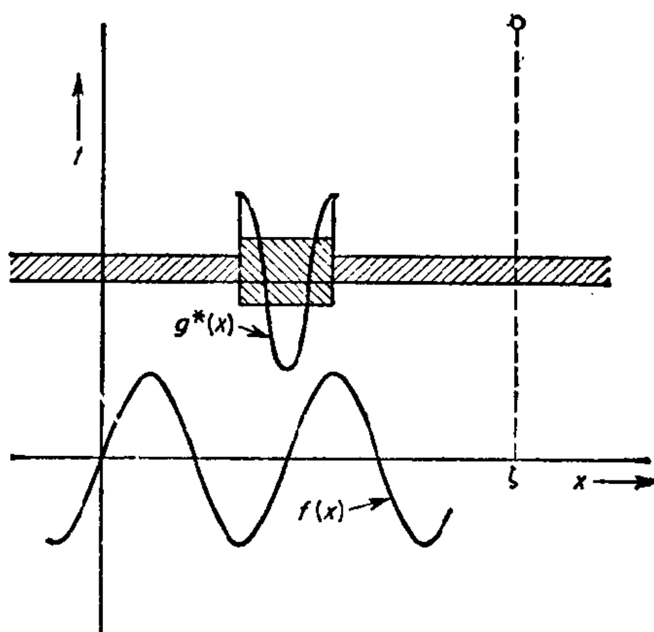


图 5-5 用来测量性质 G 的仪器放在入射粒子［波函数为 $f(x)$］的初始点和终点 $x=\zeta$ 之间．仪器修改了运动的传播子（比较图 5-1 和图 5-2），使它等于 $g(x)$．乘积 $f(x)g(x)$ 对 x 积分就是通过仪器以后到达 ζ 点的几率幅

$\exp(i\delta)$．即决定同一性质的所有方法相应于（差一个相位因子）同一个 $g^*(x)$．正因为如此，我们称 $g^*(x)$ 为性质 G 的特征函数．

我们可以问另一个问题．对于确实有性质 G 的状态，$f(x)$ 必须有什么样的表达式？（例如，具有确定动量的波函数是什么？）也就是说，我们希望找一个状态函数，比如说

$F(x)$，以使粒子通过仪器后一定会到达点 ζ 而不到达另外的点 ζ'. 到达点 ζ 的几率幅应该正比于 $\delta(\zeta-\zeta')$（亦即除非 $\zeta'=\zeta$，否则它等于零）. 因此，

$$\int K_{\exp}(\zeta,x)F(x)dx=\delta(\zeta-\zeta'). \tag{5-28}$$

我们可以通过节 4-1 讨论过的传播子的复数共轭与其逆的关系来解这个问题[1]. 由式(4-37)，有

$$\int K_{\exp}(\zeta',x)K^*_{\exp}(\zeta,x)dx=\delta(\zeta-\zeta'), \tag{5-29}$$

所以

$$F(x)=K^*_{\exp}(\zeta,x)=g(x). \tag{5-30}$$

即 $g(x)$ 是粒子肯定具有性质 G 的波函数. 我们既可以说(1)粒子具有性质 G，也可以说(2)粒子处于 $g(x)$ 态. 于是我们找到：若粒子处于 $f(x)$ 态，则在 $g(x)$ 态找到它的几率幅是

$$\psi(G)=\int g^*(x)f(x)dx=\Phi[g(x)]. \tag{5-31}$$

对于多维情况，x 就换为几个变量.

我们可以不太严格地说，粒子处于 $g(x)$ 态的几率是

$$\left|\int g^*(x)f(x)dx\right|^2.$$

只要我们明白其含义，这种说法是可行的. 系统处于 $f(x)$ 态，它就不会又处在 $g(x)$ 态；但如果作一个测量，目的是想知道它是否也在 $g(x)$ 态，则回答是，处于 $g(x)$ 态的几率为

$$P(G)=\left|\int_{-\infty}^{\infty}g^*(x)f(x)dx\right|^2=\mathscr{P}[g(x)]. \tag{5-32}$$

若波函数实际就是 $g(x)$，测定系统是否处于 $g(x)$ 态的测量总能得到肯定的答案. 若是任何别的波函数，多次重复这种实验，也可能得到肯定结果，其次数与总次数的比为 $P(G$

1) 此处似应为"……传播子与其复数共轭的关系……"——译者

与 1 之间的数）． 这就是量子力学理论的几率解释的核心内容．

为了这些，我们推导波函数与其复共轭之间的一个有意义的逆关系．按照式(5-25)的解释，$g^*(x)$ 是只要系统处在位置 x，它就具有性质 G 的几率幅．［这样的叙述可以在式(5-31)中把 $f(x)$ 换成 δ 函数而数学化．］另一方面，$g(x)$ 是只要系统具有性质 G，它就处于位置 x 的几率幅．（这恰是定义波函数的一种方式．）一个函数给出若有 A 则有 B 的几率幅．另一个函数给出若有 B 则有 A 的几率幅．直接取复数共轭就完成了这个求逆的过程．

等式 (5-31) 可以解释如下：系统具有性质 G 的几率幅是：(1)系统在 x 点的几率幅 $f(x)$ 乘以(2)若系统处在 x 点，则它就具有性质 G 的几率幅 $g^*(x)$，再将这个乘积遍及可能的 x 求和．

问题 5-3 假设波函数为 $f(x)$ 的粒子处于任何处的几率

$$\int_{-\infty}^{\infty} f^*(x)f(x)dx$$

已经归一化为 1． 在这个约束下证明，$f(x)=g(x)$ 的状态具有性质 G 的几率最高．

问题 5-4 假设在 t_1 时刻系统的波函数是 $\psi(x_1)$．再假设在 $t_2 \geqslant t \geqslant t_1$ 间隔内，系统运动的性质由传播子 $K(x_2,t_2;x_1,t_1)$ 描述．证明：在 t_2 时刻发现，系统处于 $\chi(x)$ 态的几率由下面积分的平方给出：

$$\int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty} \chi^*(x_2)K(x_2,t_2;x_1,t_1)\psi(x_1)dx_1dx_2.$$

我们称这个积分为由 $\psi(x)$ 态到 $\chi(x)$ 态的跃迁几率幅．

多变量的测量　　上节我们假设了一个理想实验，它的意思是测量到 A 的同时不可能再测量到其他量．即我们不允许许多(大于 1)个 $g(x)$ 会给出同一个结果，并且断言，测量 A 就已经是从系统中可能获得的最大信息量．

现实中确定一个系统的状态需要几个变量的情况是经常有的。例如，如果在三维系统中只测量动量的 x 分量，那么不可能确定 $g(x)$. 波函数 $\exp(ip_x x/\hbar)$ 和 $\exp(ip_x x/\hbar - ip_y y/\hbar)$ 两者都给出动量的 x 分量的相同值 p_x. 所以若在一个三维系统中只测量 p_x，粒子就能以动量在 y 方向上的任何分量运动，而不改变测量结果。粒子也不一定触到测量仪器的某个唯一的点。所有到达某条线（或者说点的某一集合）的粒子都会给出同样的值 p_x.

因此，一般地我们看到，波函数 $g(x)$ 以下述方式决定性质 G：一个由波函数 $g(x)$ 描述的状态肯定具有性质 G. 然而，反之并不一定是对的，即具有性质 G 的所有状态不一定都由波函数 $g(x)$ 描述。仅当 G 对所有可以同时测量的量都明确指定时，它才能完全决定波函数。甚至就是这种情况，也还剩下一个未定的（但不重要的）常数位相因子 $\exp(i\delta)$.

当理想实验要求测量更多变量时，将特征函数做必要的推广是不难的。假设有一组称为 A、B、$C\cdots$ 的量可以在一个实验中同时测量，例如，动量的 x 分量、y 分量等。假设用赋予这些量以一系列数值 a、b、c、$\cdots$，就可以完全地描述一个系统的状态；即说明某系统是否有某一确定性质就能完全描述它的状态。在这个情况，要研究的性质是 A 的值是 a，B 的值是 b 等等。进而假定，无论用什么手段都不能获得更多的新信息（不包括从 A、B 等的数值可以推出的信息）。

想象我们有一个实验装置，它能够测量所有这些量，即能告诉我们状态是否具有 A 的值是 a 等等性质。我们称这种性质的特征函数为

$$g^*(x) = \chi^*_{a,b,c,\cdots}(x). \tag{5-33}$$

当然，这个函数是数值 a、b、c、$\cdots$ 的函数，我们建立实验正是要去测定这些数值以及坐标变量 x.

假设系统处于 $f(x)$ 态．于是，实验将表明，A 的值是 a，B 的值是 b 等等的几率(即状态具有所研究的性质的几率)为

$$P(a,b,c,\cdots)=\left|\int \chi^*_{a,b,c,\cdots}(x)f(x)dx\right|^2. \tag{5-34}$$

变换函数　设系统确实处于 $\chi_{a',b',c',\cdots}(x)$ 态，即 A 的值是 a' 等等，则根据我们的实验发现，系统处于由 a、b、c、$\cdots$ 描述的状态的几率是零，除非 $a=a'$，$b=b'$，$c=c'$，$\cdots$．这意味着，加上适当的归一化因子，我们有

$$\int_{-\infty}^{\infty}\chi^*_{a,b,c,\cdots}(x)\chi_{a',b',c',\cdots}(x)dx$$
$$=\delta(a-a')\delta(b-b')\delta(c-c')\cdots. \tag{5-35}$$

函数 $\chi_{a,b,c,\cdots}(x)$ 是只要系统处于由 a、b、c、$\cdots$ 描述的状态就会发现它在 x 点的几率幅．称为特征函数的 $\chi^*_{a,b,c,\cdots}(x)$ 是只要系统在 x 点就会发现它处于由 a、b、c、$\cdots$ 描述的状态的几率幅．

如果已知系统处于 $f(x)$ 状态，那么，

$$F_{a,b,c,\cdots}=\int_{-\infty}^{\infty}\chi^*_{a,b,c,\cdots}(x)f(x)dx \tag{5-36}$$

是发现系统处于 A 有 a 值、B 有 b 值等性质的状态中的几率幅．

量 $F_{a,b,c,\cdots}$ 和函数 $f(x,y,z\cdots)$ 一样也是状态的良好表示式．事实上，只要知道了函数 $F_{a,b,c,\cdots}$，我们就可以用逆变换把函数 $f(x,y,z,\cdots)$ 再构造出来．

函数 $F_{a,b,c,\cdots}$ 称为状态的 A、B、C、$\cdots$ 表象．(前一节中的动量表象是这种表象的一个特例．)函数 $f(x,y,z,\cdots)$ 是状态的通常的坐标表象或说 x、y、z、$\cdots$ 表象．两个表象之间的变换是用函数 χ 和 χ^* 完成的．具体地说，函数 $\chi^*_{a,b,c,\cdots}(x,y,z\cdots)$ 是由 x、y、z、$\cdots$ 表象过渡到 A、B、C、$\cdots$ 表象所必须的变换函数，而函数 $\chi_{a,b,c,\cdots}(x,y,z,\cdots)$ 是反向变

换所必须的变换函数．即式(5-36)的逆变换是

$$f(x, y, z, \cdots) = \sum_a \sum_b \sum_c \cdots F_{a,b,c,\cdots} \chi_{a,b,c,\cdots}(x, y, z, \cdots). \tag{5-37}$$

这就是说，发现系统在 x 点的几率幅是：具有性质 $A = a$，$B = b, \cdots$ 的几率幅 $F_{a,b,c,\cdots}$ 乘以只要 $A = a$，$B = b, \cdots$ 它就在 x 点的几率幅 $\chi_{a,b,c,\cdots}(x)$，最后再对所有可能的 a、b、c、$\cdots$ 求和。

问题 5-5 假设函数 $f(x,y,z,\cdots)$ 可以表示为

$$f(x, y, z, \cdots) = \sum_a \sum_b \sum_c \cdots F'_{a,b,c,\cdots} \chi_{a,b,c,\cdots}(x,y,z,\cdots). \tag{5-38}$$

把此式代入式(5-36)，再用由式(5-35)定义的 χ 的正交性证明，$F'_{a,b,c,\cdots} = F_{a,b,c,\cdots}$.

问题 5-6 假设 A、B、C 是动量的三个笛卡尔分量 p_x、p_y、p_z. 函数 $\chi_{a,b,c}(x,y,z)$ 该有什么形式？ 使用节 5-2 的结果证明节 5-1 得到的关系式.

问题 5-7 假设 A、B、C、$\cdots$ 表象既不是坐标表象，也不是动量表象，而是表示系统状态的第三种方式．设已知函数 $\chi_{a,b,c,\cdots}(x,y,z,\cdots)$，它允许我们在坐标表象和 A、B、C、$\cdots$ 表象之间来回变换．再设我们已知在坐标表象和动量表象之间来回变换所必须的变换函数，求在动量表象与 A、B、C、$\cdots$ 表象之间变换所必要的函数.

5-3 算符

期待值　我们还可以介绍这些变换函数的几个新的性质．让我们设法回答下面的问题．一个系统处于由波函数 $f(x)$ 所描述的状态，我们来测量 A 这个量．如果测量重复多次，那么所得 A 的平均值是什么？我们将用记号 $\langle A \rangle$ 来标记这个平均值(有时叫**期待值**)．

假设原则上可以同时测量几个物理量 A、B、C、$\cdots$，其

中 A 的测量结果可能是连续的或一组分立的 a 值中的任何一个，B 的测量结果也类似等等．得到 a、b、c、$\cdots$ 值的某特定集合的几率是 $|F_{a,b,c,\cdots}|^2$．于是，测量 A 得到某特定 a 值而不管 B、C、$\cdots$ 的取值（例如，B、C、$\cdots$根本不测量）的几率是

$$P(a)=\sum_b\sum_c\cdots|F_{a,b,c,\cdots}|^2. \tag{5-39}$$

在此式中，求和是对连续的或分立的 $b, c, \cdots$ 的所有可能值进行的．

测量 A 的平均值（期待值）可以由式(5-39)中的几率乘以 a 再对所有可能的 a 求和而得到，即

$$\langle A\rangle=\sum_a\sum_b\sum_c\cdots a|F_{a,b,c,\cdots}|^2. \tag{5-40}$$

量子力学问题中，经常需要计算这种期待值．如果有现成的公式可简化这种计算将是很有用的．这个课题是一个算符的课题，已在节 4-1 中简短地讨论过．现在我们将叙述另外几个结果．然而，本书中没有什么地方会力图真正彻底地研究算符计算，因为这方面已经有一些杰出的著作[1]．

算符　让我们力争把 A 的期待值直接用原始波函数 $f(x)$ 表示．首先注意 $F_{a,b,c,\cdots}$ 的模方可写为

$$|F_{a,b,c,\cdots}|^2=F^*_{a,b,c,\cdots}F_{a,b,c,\cdots}. \tag{5-41}$$

再使用式(5-36)，我们可写

$$\begin{aligned}\langle A\rangle&=\sum_a\sum_b\sum_c\cdots a\int_{-\infty}^{\infty}\chi_{a,b,c,\cdots}(x)f^*(x)\,dx\\&\quad\cdot\int_{-\infty}^{\infty}\chi^*_{a,b,c,\cdots}(x')f(x')\,dx'\\&=\int_{-\infty}^{\infty}f^*(x)R(x)\,dx.\end{aligned} \tag{5-42}$$

1) 例如，参看狄拉克的《量子力学原理》，陈咸亨译，科学出版社出版，1958.

这个式子的第二步我们已经用了代换

$$R(x)=\int_{-\infty}^{\infty}G_A(x,x')f(x')dx', \qquad (5\text{-}43)$$

其中我们用了记号

$$G_A(x,x')=\sum_a\sum_b\sum_c\cdots a\chi_{a,b,c,\cdots}(x)\chi^*_{a,b,c,\cdots}(x'). \qquad (5\text{-}44)$$

式(5-43)表明，函数 $R(x)$ 作为一个积分的结果来自函数 $f(x)$，此积分是借助于与量 A 相联系的线性积分算符 $G_A(x,x')$ 完成的. 通常，把象式(5-43)那样的式子用符号记为

$$R=\mathscr{A}f, \qquad (5\text{-}45)$$

其中 $\mathscr{A}$ 是一个作用于函数 f 的线性算符. 在目前情况下，$\mathscr{A}$ 代表式(5-43)右边的算符，即表示用函数 G_A 相乘以后再积分. 算符 $\mathscr{A}$ 与物理量 A 有关. 使用这个记号，可以写

$$\begin{aligned}\langle A\rangle&=\int_{-\infty}^{\infty}f^*(x)\mathscr{A}f(x)dx\\&=\int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty}f^*(x)G_A(x,x')f(x')dx'dx. \qquad (5\text{-}46)\end{aligned}$$

问题 5-8 注意，式(5-44)意味着 $G_A^*(x,x')=G_A(x',x)$. 记住这点，证明对于任何两个当 $x\to\infty$ 时趋近于零的波函数 $g(x)$ 和 $f(x)$，有

$$\int_{-\infty}^{\infty}g^*(x)\mathscr{A}f(x)dx=\int_{-\infty}^{\infty}[\mathscr{A}g(x)]^*f(x)dx. \qquad (5\text{-}47)$$

任何一个使式(5-47)成立的算符，如 $\mathscr{A}$，称为厄米算符[参看式(4-30)].

问题 5-9 空间表象与动量表象之间的变换函数是

$$\chi_{p_x,p_y,p_z}(\mathbf{r})=\exp\left[\frac{i}{\hbar}(\mathbf{p}\cdot\mathbf{r})\right] \qquad (5\text{-}48)$$

(参看问题 5-6). 把物理量 A 选为动量的 x 分量 p_x. 证明，函数 G_A 是

$$G_{p_x}(x,x')=\frac{\hbar}{i}\delta'(x-x')\delta(y-y')\delta(z-z'), \qquad (5\text{-}49)$$

其中 $\dot{\delta}(x)=d\delta(x)/dx$. 用这个结果决定相应于动量 x 分量的算符，并证明，这个算符的期待值可以写为

$$\langle p_x\rangle=\int_{-\infty}^{\infty}f^*(x)\,\frac{\hbar}{i}\frac{\partial f}{\partial x}\,dx. \tag{5-50}$$

问题 5-10 设量 A 相应于位置的 x 坐标. 证明，当函数 $G_A(x,x')$ 取为

$$G_x(x,x')=x\delta(x-x')\delta'(y-y')\delta'(z-z') \tag{5-51}$$

时，才能得到 x 平均值的正确公式. 而相应 x 的算符就是直接乘 x，即

$$\mathscr{X}f(x)=xf(x). \tag{5-52}$$

本征函数与本征值　节 5-2 讨论过的波函数 $\chi_{a,b,c,\cdots}$ 被算符 $\mathscr{a}$ 作用时呈现极简单的性质，即

$$\mathscr{a}\chi_{a,b,c,\cdots}(x)=a\chi_{a,b,c,\cdots}(x). \tag{5-53}$$

问题 5-11 证明上式成立.

当函数 χ 满足恰如式(5-53)那样的方程时，我们说 χ 是算符 $\mathscr{a}$ 的与本征值 a 有关的本征函数.

如果两个物理量可以同时测量，那么与这些量相联系的算符（比如说 $\mathscr{a}$ 和 $\mathscr{b}$）满足一个有趣的关系，即 $\mathscr{a}(\mathscr{b}f)=\mathscr{b}(\mathscr{a}f)$. 这个关系表明，算符一个接一个作用后，结果仍相同，而与算符作用的秩序无关. 在这种情况下说两个算符对易：$\mathscr{a}\cdot\mathscr{b}=\mathscr{b}\cdot\mathscr{a}$.

一般，我们不能期望两个算符之间的对易关系成立，但是在这个特殊情况下它成立. 因为若 A 和 B 是可以同时测量的物理量，则它们可以形成一组同时测量量 A、B、C、$\cdots$ 的一部分，这组量有同一个特征函数 $\chi_{a,b,c,\cdots}$. 如果在式(5-53)中用算符 $\mathscr{b}$ 代替 $\mathscr{a}$，用数值 b 代替 a，等式仍然成立，于是

$$\mathscr{a}(\mathscr{b}\chi)=\mathscr{a}(b\chi)=b(\mathscr{a}\chi)=ba\chi=ab\chi \tag{5-54}$$

确实成立，因为 a 和 b 只是数. 同时还有

$$\mathscr{b}(\mathscr{a}\chi)=\mathscr{b}(a\chi)=a(\mathscr{b}\chi)=ab\chi. \tag{5-55}$$

比较这两个等式就给出算符 $\mathscr{a}$ 和 $\mathscr{b}$ 作用于任意函数 $\chi_{a,b,c,\cdots}$ 上的对易关系. 因为这两种运算都是线性的（即它们不包括 χ 函数的高阶项的计算），所以对易关系可以用于 χ 函数的任意线性组合.

如果 χ 函数构成一个“完全集”（这种情况是典型的），那么，我们完全可以由这种线性组合来构造任何函数. 于是算符 AB 和 BA 作用于任何函数都给出同样结果；即它们是对易的.

问题 5-12 证明位置的 x 坐标和动量的 x 分量不是同时可测量的物理量.

有些时候，已知一组对易的数学算符 $\mathscr{a}$、$\mathscr{b}$、$\mathscr{c}$、$\cdots$，要求找到与它们相联系函数（本征函数）. 这就是要求解一组方程，如

$$\mathscr{a}\chi = a\chi \quad \mathscr{b}\chi = b\chi \quad \mathscr{c}\chi = c\chi. \tag{5-56}$$

例如，已经给出动量在 x、y、z 方向上的分量 p_x、p_y、p_z 的算符为 $\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial x}$、$\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial y}$、$\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial z}$. 这组算符相应于下述状态的本征函数是什么？在此状态中，p_x 的值为 a，p_y 的值为 b，p_z 的值为 c（当然这些是本征值）. 我们必须解方程组

$$-\frac{\hbar}{i}\frac{\partial\chi}{\partial x} = a\chi, \quad -\frac{\hbar}{i}\frac{\partial\chi}{\partial y} = b\chi, \quad -\frac{\hbar}{i}\frac{\partial\chi}{\partial z} = c\chi, \tag{5-57}$$

其解是某任意常数乘以 $\exp[(i/\hbar)(ax + by + cz)]$. 这与我们以前的了解一致，即具有已知动量 $\mathbf{p}$ 的粒子的波函数为 $\exp[(i/\hbar)(\mathbf{p}\cdot\mathbf{r})]$.

解释能量展开式　　现在可以更全面地解释包含 $\phi_n(x)$ 的各种表达式. 例如，考虑用与时间无关的哈密顿量的解 ϕ_n 展开传播子的表达式 (4-59)：

$$K(x_2,t_2;x_1,t_1) = \sum_n \phi_n(x_2)\phi_n^*(x_1) \cdot \exp\left[-\frac{i}{\hbar}E_n(t_2-t_1)\right]. \tag{5-58}$$

我们首先注意到，$\phi_n(x)$是只要系统在点 x，它就处于状态 n 的几率幅. 因此，根据前一节（参看节 5-2）的讨论，$\phi_n^*(x)$ 是只要系统在点 x，它就处于状态 n 的几率幅. 现在，我们用这种方式解释式（5-58）. 在 t_1 时刻从位置 1 出发而在时刻 t_2 跑到位置 2 的几率幅是所有可能情况的和. 现在这些可能情况将分成各种跃迁可能发生的能量状态. 因此，我们必须对各个状态 n 的下列几项之积求和:

1. $\phi_n^*(x_1)$ 是只要系统在点 x_1，它就处于状态 n 的几率幅.

2. $\exp[-(i/\hbar)E_n(t_2-t_1)]$ 是系统 t_1 时刻处于状态 n 而 t_2 时刻处于状态 n 的几率幅[1].

3. $\phi_n(x_2)$ 是当我们已知系统处于状态 n 时，就会在点 x_2 找到系统的几率幅.

问题 5-13 讨论把 $\phi_n(x)$ 解释为节 5-2 中的函数 $\chi_{a,b,c,\ldots}(x)$ 的可能性. 也就是说，$\phi_n(x)$ 是从 χ 表象到用 n 标记的表象（能量表象)的变换函数.

1) 状态改变的几率幅为零. 这点正是这些特定函数 ϕ_n 的重要之处.

第六章　量子力学中的微扰方法

如果一个量子力学系统受到一个势的影响，而这个势只将二次项引进作用量中，则在第三章我们已经看到如何用路径积分方法决定结果. 然而，在量子力学问题中出现的许多有意义的势不属于这种特殊类型，从而不可能如此容易处理. 本章将叙述处理较为复杂的势的一种方法. 我们讨论的方法称为*微扰展开*，当势比较弱(比如与系统的动能相比)时，这个方法非常有用.

虽然微扰展开可以沿着严格的数学路线叙述，但它仍有有意义的物理解释. 这个解释导致对量子力学性质的深刻理解，我们也要介绍这一解释.

本章第二节我们将着手进行微扰方法的一个特殊应用. 我们考虑一个电子散射的运动. 在描述散射相互作用时，我们将发现，原子呈现在撞击电子前的横截面积的经典概念十分有用. 尽管这个面积与原子的实际尺度有关，我们将发现，必须依靠相互作用系统的量子力学性质才能完全地描述它.

6-1　微扰展开

展开项　　设一个粒子在势 $V(x, t)$ 中运动. 暂时只描述一维运动. 于是，点 a 和 b 点之间运动的传播子是

$$K_V(b, a) = \int_a^b \exp\left\{\frac{i}{\hbar}\int_{t_a}^{t_b}\left[\frac{m}{2}\dot{x}^2 - V(x,t)\right]dt\right\}\mathscr{D}x(t). \tag{6-1}$$

带下标记号的 K_V 用来提醒我们，粒子是在势 V 中运动. 今

后，记号 K_0 表示自由粒子运动的传播子.

在某些情况中，传播子 K_V 可由已经学过的方法决定. 例如在第三章中，我们确定了受外力 $f(t)$ 作用的谐振子的传播子. 其势是[参看式(3-65)]

$$V(x, t) = \frac{m}{2}\omega^2 x^2 - xf(t). \tag{6-2}$$

我们通常发现，若势是 x 的二次函数，则可以精确决定传播子；而当势变化十分缓慢时，半经典近似是适用的. 借助于薛定谔方程，还可以成功地处理其他一些类型的势. 现在我们来学习当势的影响为小量时经常有用的一种技巧.

设势为小量，或更确切地说，设势沿着路径的时间积分比 $\hbar$ 小得多，则式(6-1)中与 $V(x, t)$ 有关的指数部分可以展开为

$$\exp\left[-\frac{i}{\hbar}\int_{t_a}^{t_b} V(x, t)dt\right] = 1 - \frac{i}{\hbar} \cdot \int_{t_a}^{t_b} V(x, t)dt + \frac{1}{2!}\left(\frac{i}{\hbar}\right)^2 \cdot \left[\int_{t_a}^{t_b} V(x, t)dt\right]^2 \cdots, \tag{6-3}$$

它沿任何特定路径 $x(t)$ 都有定义.

在式(6-1)中使用这个展开式，得

$$K_V(b, a) = K_0(b, a) + K^{(1)}(b, a) + K^{(2)}(b, a) + \cdots, \tag{6-4}$$

其中

$$K_0(b, a) = \int_a^b \exp\left(\frac{i}{\hbar}\int_{t_a}^{t_b}\frac{m\dot{x}^2}{2}dt\right)\mathscr{D}x(t), \tag{6-5}$$

$$K^{(1)}(b, a) = -\frac{i}{\hbar}\int_a^b \exp\left(\frac{i}{\hbar}\int_{t_a}^{t_b}\frac{m\dot{x}^2}{2}dt\right) \cdot \int_{t_a}^{t_b} V[x(s), s]ds\mathscr{D}x(t), \tag{6-6}$$

$$K^{(2)}(b,a)=-\frac{1}{2\hbar^2}\int_a^b \exp\left(\frac{i}{\hbar}\int_{t_a}^{t_b}\frac{m\dot{x}^2}{2}dt\right)$$

$$\cdot\int_{t_a}^{t_b} V[x(s),s]ds$$

$$\cdot\int_{t_a}^{t_b} V[x(s'),s']ds'\mathscr{D}x(t). \tag{6-7}$$

等等. 为了避免在 V 的积分中引起混淆，我们将时间变量记为 s, s' 等.

各项的计算 先考虑传播子 $K^{(1)}$. 我们希望交换对变量 t 和对路径 $x(t)$ 的积分顺序,写为

$$K^{(1)}(b,a)=-\frac{i}{\hbar}\int_{t_a}^{t_b}F(s)ds, \tag{6-8}$$

其中

$$F(s)=\int_a^b \exp\left(\frac{i}{\hbar}\int_{t_a}^{t_b}\frac{m\dot{x}^2}{2}dt\right)V[x(s),s]\mathscr{D}x(t). \tag{6-9}$$

路径积分 $F(s)$ 可以描述如下：它是自由粒子几率幅在所有路径上的和. 然而，每一条路径的权重是在 s 时刻计算的势 $V[x(s),s]$. 涉及这个特定 V 的路径 $x(t)$ 的唯一特征是路径在特定时刻 $t=s$ 的位置. 这意味着，在时刻 s 前、后,包含在 $F(s)$ 之中的路径是普通自由粒子的路径，其大致情形如图 6-1 所示.

应用得出式(2-13)的相同论述,我们把每一条路径分成两部分,一部分在时刻 $t=s$ 之前，另一部分在此时刻之后. 说得更明确些，我们假设每个路径在这个时间分界点都通过 x_c. 以后我们再对 x_c 的所有值积分. 若用 c 标记点 $x_c(s)$ (即 $s=t_c$),则对所有这种路径的求和可以写为 $K_0(b,c)K_0(c,a)$. 这意味着，$F(s)=F(t_c)$ 可写为

$$F(t_c)=\int_{-\infty}^{\infty}K_0(b,c)V(x_c,t_c)K_0(c,a)dx_c. \tag{6-10}$$

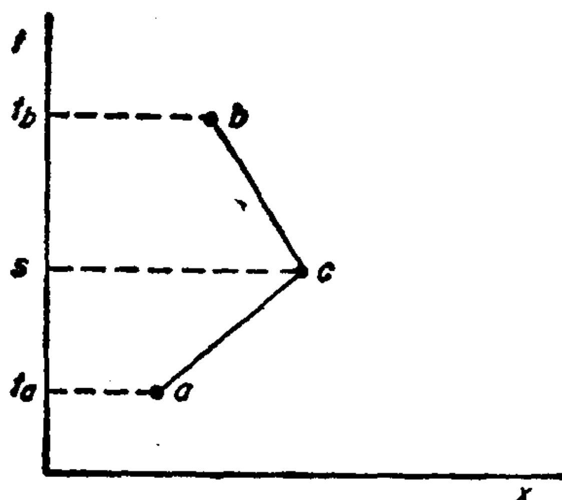


图 6-1　粒子由 a 开始，自由运动到 c．在此，它受势 $V[x(s), s]=V_c$ 作用（或说散射）．之后，又自由运动到 b．这样运动的几率幅由式（6-10）给出．若这个几率幅对点 c 的所有可能位置积分，则结果是微扰展开式的一阶项

把此式代入式（6-8），给出 $[V(c)=V(x_c, t_c)]$

$$K^{(1)}(b, a)=-\frac{i}{\hbar}\int_{t_a}^{t_b}\int_{-\infty}^{\infty}K_0(b, c)V(c)K_0(c, a)dx_c dt_c, \tag{6-11}$$

式中 x 的积分限已写为 $\pm\infty$．在实际问题中，这个积分限可由势（在大多数情况，当 x 变得很大时势降到零）或仪器（它限制了 x 的区域）确定．

各项的解释　　式（6-11）很重要又很有用，因此，我们将阐述一个特别的解释，以帮助想像它的物理含义．我们称势与粒子之间的相互作用为散射；于是我们说，势散射粒子，而被势散射的几率幅是单位体积和单位时间的 $-(i/\hbar)V$．

采用这种解释我们能用下述方式描述 K_V：当然，K_V 是粒子从点 a 运动到点 b 的所有可能方式的和．这些可能方式是

1．粒子可能根本不散射 $[K_0(b, a)]$；

2．粒子可能散射一次 $[K^{(1)}(b, a)]$；

3. 粒子可能散射两次 $[K^{(2)}(b, a)]$；

等等。按照这种解释，粒子的各种路径画在图 6-2 中。

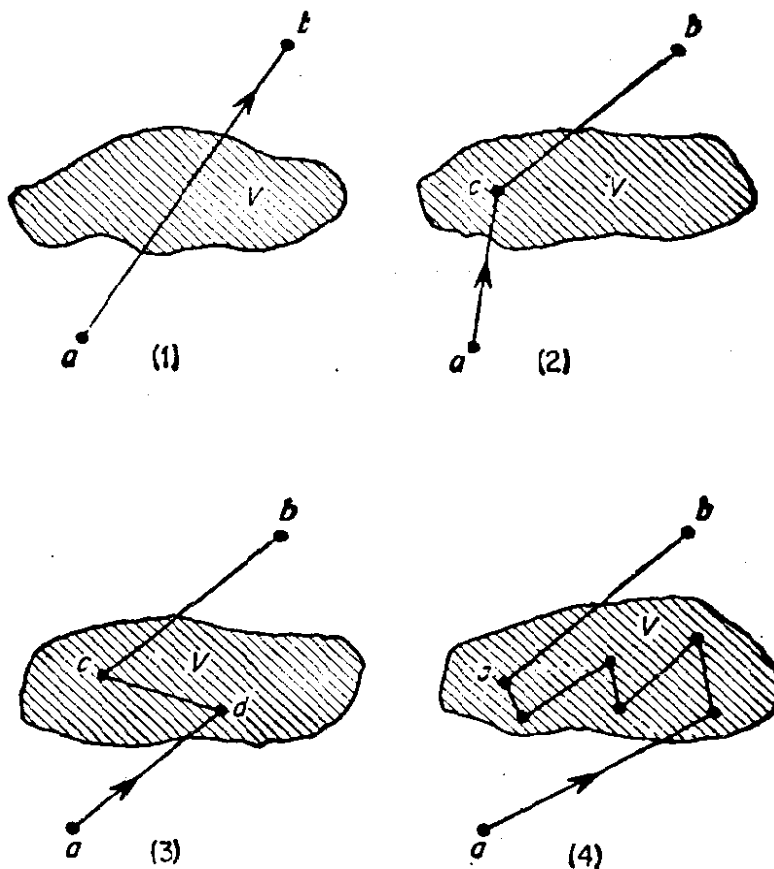


图 6-2 (1) 粒子通过势 V 由点 a 运动到点 b，而没有散射，其几率幅是 $K_0(b, a)$. (2) 当粒子通过势 V 时在 c 处散射一次，其几率幅是 $K^{(1)}(b, a)$. (3) 粒子散射两次，其几率幅为 $K^{(2)}(b,a)$. (4) 粒子散射 n 次，最后一次散射是在 c 处发生的. 从 a 运动到 b 发生任意次散射的总几率幅是

$$K_0 + K^{(1)} + K^{(2)} + \cdots + K^{(n)} + \cdots$$

这些可能方式的每一个本身也是一些可能情况的和. 例如，考虑一次散射的传播子 $K^{(1)}(b, a)$. 构成这个传播子的一个可能情况由下述运动组成：这粒子由点 a 出发，自由运动到点 x_c, $t_c = c$，被势 $V(c)$ 散射，之后，它由点 c 自由运动到终点 b. 这种路径的几率幅是

$$K_0(b, c)\left[-\frac{i}{\hbar} V(c)dx_c dt_c\right]K_0(c, a). \qquad (6-12)$$

(必须记住，按照惯例，公式中各项的顺序与粒子的运动相反．即在公式上看，应该从右向左才能跟踪粒子的运动．)

构造这个几率幅应遵循节2-5中建立的规则，即在时间上相继发生的各事件的几率幅应该相乘．通过遍及x_c和t_c积分，把全部这样的可能情况加起来，从而获得传播子$K^{(1)}$的完整形式如式(6-11)．

根据这样的推理，我们可以直接写出两次散射传播子$K^{(2)}$为

$$K^{(2)}(b,a)=\left(-\frac{i}{\hbar}\right)^2\iint K_b(b,c)V(c)K_0(c,d)$$

$$\cdot V(d)K_0(d,a)d\tau_c d\tau_d, \qquad (6-13)$$

其中 $d\tau=dxdt$．从右向左看，这个公式的含意是：粒子从点a自由运动到点d；在点d，粒子被那里的势$V(d)$散射．然后它从点d自由运动到点c，在点c，又被势$V(c)$散射．之后，它从点c自由运动到点b．我们的求和遍及所有可能情况，即可能发生散射的所有位置和时间．

这里我们已经不言而喻地假设了$t_c>t_d$．为了避免在每个这类例子中明显地引入这个假设所带来的麻烦，我们将使用第四章中[参看式(4-28)]所采用的惯例，假设

$$K(b,a)=0 \qquad 当\ t_b<t_a. \qquad (6-14)$$

于是式(6-13)成立，而且对t_c和t_d的积分区域没有任何限制．

读者可能会奇怪：式(6-7)中出现的因子1/2为什么在式(6-13)中明显地省掉了．注意，在式(6-13)中，t_d的积分区域仍然是从t_a到t_b；然而，t_c的区域[由式(6-14)定义]限制在t_d和t_b之间．这个限制把这个双重积分的值去掉了一

半. 为了更清楚地看到这点,把式(6-7)中的双重积分重写为

$$\int_{t_a}^{t_b}\int_{t_a}^{t_b} V[x(s), s]V[x(s'), s']\,ds'ds$$

$$= \left\{\int_{t_a}^{t_b}\int_{s}^{t_b} + \int_{t_a}^{t_b}\int_{t_a}^{s}\right\} V[x(s), s]$$

$$\cdot V[x(s'), s']\,ds'ds. \tag{6-15}$$

这个等式右边的第一项满足式(6-14)所隐含的限制. 通过交换积分次序，可以把右边第二项重写为

$$\int_{t_a}^{t_b}\int_{ts'}^{t_b} V[x(s), s]V[x(s'), s']\,dsds'. \tag{6-16}$$

若在最后的表达式中交换变量 s 和 s'，则这个双重积分的值保持不变. 这意味着,式(6-15)右边第一项和第二项相等,于是，每个都是原双重积分值的一半. 同样形式的论述可以说明 $K^{(n)}$ 表达式中的因子 $1/n!$.

问题 6-1 假设可以把势写为 $U+V$，其中 V 是小量而 U 是大量. 进一步假设只在势 U 中运动的传播子可以算出来(例如，U 可以是 x 的二次项而且与时间无关). 证明，在整个势 $U+V$ 中的运动由式(6-4)、(6-11)、(6-13)、(6-14)描述，不过要用 K_U 代替 K_0，其中 K_U 是只在势 U 中运动的传播子. 于是可以把 V 看成是势 U 的微扰. 我们可以说，$-(i/\hbar)V$ 是势的微扰部分散射的几率幅(每单位体积和每单位时间). K_U 是系统在无微扰势 U 中运动的几率幅.

问题 6-2 设一个系统由两个粒子组成，它们只通过势 $V(x, y)$ 相互作用；其中 x 表示第一个粒子的坐标，而 y 表示第二个粒子的坐标[参看节 3-8 和式(3-75)]. 除了这个相互作用以外，粒子不再受任何作用. 若 V 是零，则 K 就是两个自由粒子传播子的乘积. 应用这个事实，建立 $K_V(x_b, y_b, t_b; x_a, y_a, t_a)$ 的微扰展开式. 用什么物理推理规则可以描述这个展开式中的各项?

6-2 K_V 的积分方程

把上节结果应用于特殊例子以前，我们将描述在势场中

运动系统的传播子和波函数的几个数学关系．利用迄今已获得的各种结果，式(6-4)可以写为

$$K_V(b, a) = K_0(b, a)$$

$$-\frac{i}{\hbar}\int K_0(b, c)V(c)K_0(c, a)d\tau_c$$

$$+\left(-\frac{i}{\hbar}\right)^2\iint K_0(b, c)V(c)K_0(c, d)$$

$$\cdot V(d)K_0(d,a)d\tau_c d\tau_d+\cdots. \quad (6\text{-}17)$$

不这样写，这个表式还可以写成

$$K_V(b, a) = K_0(b, a) - \frac{i}{\hbar}\int K_0(b, c)V(c)\Big[K_0(c, a)$$

$$-\frac{i}{\hbar}\int K_0(c, d)V(d)K_0(d,a)d\tau_d+\cdots\Big]d\tau_c. \quad (6\text{-}18)$$

方括号中的表达式与式(6-17)的形式相同．在这两种情况中求和都包含无限多项．这意味着，K_V 可以写为

$$K_V(b, a) = K_0(b, a)$$

$$-\frac{i}{\hbar}\int K_0(b, c)V(c)K_V(c, a)d\tau_c, \quad (6\text{-}19)$$

这是一个精确的表达式，是在 K_0 已知时决定 K_V 的积分方程．(注意，对于问题 6-1 中所描述的情况，K_0 应换成 K_U.)于是路径积分问题便化成为积分方程．

这一最后结果从物理上可以理解如下：系统经过任意次散射从点 a 跃迁到点 b 的总几率幅可以表示为两种可能性之和． 第一种可能性是没有散射发生跃迁的几率幅，表示为 K_0．第二种可能性是经过一次或多次散射而发生跃迁的几率幅，它由式(6-19)中后一项给出．在这后一项中，点 c 可以看成是发生最后一次散射的点．这样，系统由点 a 运动到势场

中的点 c，其运动由 $K_V(c, a)$ 精确描述．在点 c 发生最后一次散射，其后，系统自由(无散射)运动到点 b，用传播子 K_0 表示．这个解释画在图 6-3 中．

因为最后一次散射可能发生在点 a 和点 b 之间任何时空点，所以整个运动的几率幅[用式(6-19)中最后一项的被积函数表示]必须遍及点 c 的所有可能位置进行积分．

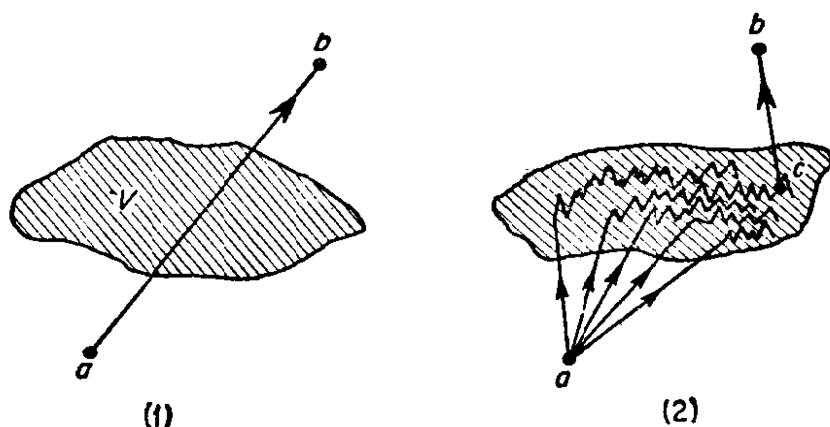


图 6-3 (1) 粒子从点 a 自由地通过势 V 运动到点 b，用几率幅 $K_0(b, a)$ 描述．(2) 粒子被势 V 散射一次或几次，最后一次散射发生在点 c．从点 a 到点 c 的运动由 $K_V(c, a)$ 描述，而从点 c 到点 b 的运动由 $K_0(b, c)$ 描述．考虑点 c 的所有位置，这两种情形组合便包括了所有可能情形，并用式(6-19)给出 $K_V(b, a)$

问题 6-3 对于自由粒子，式(4-29)化成

$$-\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial t_b}K_0(b,a)-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x_b^2}K_0(b,a)$$

$$=i\hbar\delta(t_b-t_a)\delta(x_b-x_a). \qquad (6\text{-}20)$$

由此结果和式(6-19)证明，传播子 K_V 满足微分方程

$$-\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial t_b}K_V(b,a)$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x_b^2}K_V(b,a)+V(b)K_V(b,a)$$

$$= i\hbar\delta(x_b - x_a)\delta(t_b - t_a). \qquad (6\text{-}21)$$

6-3 波函数展开

在节 3-4 中，我们引入了波函数概念，并讨论了波函数和传播子之间的某些关系式．方程 (3-42) 表明，借助于描述系统在 t_b 和较早时刻 t_a 之间运动的传播子，如何由时刻 t_a 的波函数获得时刻 t_b 的波函数．为了我们当前的目的，这个方程可以写为

$$\psi(b) = \int K_V(b, a)f(a)dx_a, \qquad (6\text{-}22)$$

其中 $f(a)$ 是 $t = t_a$ 时刻波函数的值[即 $f(a)$ 是 x_a 的函数]；$\psi(b)$ 是稍后时刻 $t = t_b$ 的波函数[1]．我们假设，这两个时刻之间，系统在势 V 中运动，用传播子 $K_V(b, a)$ 描述．

若把 K_V 的级数展开[式 (6-18)] 代入这一等式，则得到 $\psi(b)$ 的级数展开：

$$\psi(b) = \int K_0(b, a)f(a)dx_a$$
$$-\frac{i}{\hbar}\iint K_0(b,c)V(c)K_0(c,a)d\tau_c f(a)dx_a + \cdots. \qquad (6\text{-}23)$$

级数的第一项给出了时刻 t_b 的波函数，不过假定了系统在时刻 t_a 和时刻 t_b 之间是自由的（或没有微扰，这时应把 K_0 换成 K_U）．把这项叫做 ϕ，于是

$$\phi(b) = \int K_0(b, a)f(a)dx_a. \qquad (6\text{-}24)$$

用这个定义，式 (6-23) 中的级数可改写为

$$\psi(b) = \phi(b) - \frac{i}{\hbar}\int K_0(b, c)V(c)\phi(c)d\tau_c$$

---

1) 注意，我们的 ($K(b, a)$ 在 $t_b < t_a$ 时等于零) 惯例使式 (6-22) 不成立 ($t_b < t_a$ 时)，但在这个 t 值区域中，我们将不使用式 (6-22).

$$+\left(\frac{-i}{\hbar}\right)^2\iint K_0(b,c)V(c)K_0(c,d)V(d)$$

$$\cdot\phi(d)d\tau_c d\tau_d+\cdots. \tag{6-25}$$

这种形式的级数称为 ψ 的玻恩展开式. 若只包含前两项(这样就仅近似到 V 的一阶项),结果是一级玻恩近似. 它包括势 V 的单次散射. 这个散射发生在点 c. 到这点以前,由 $\phi(c)$ 描述的系统是自由的;散射之后,系统由点 c 运动到点 b 也是自由的,用 $K_0(b,c)$ 描述. 积分必须取遍可能发生散射的所有点. 若使用级数的前三项(即近似到 V 的二阶项), 结果称为二级玻恩近似等等.

问题 6-4 应用与研究式(6-19)时相类似的论述证明,波函数 $\psi(b)$ 满足积分方程

$$\psi(b)=\phi(b)-\frac{i}{\hbar}\int K_0(b,c)V(c)\psi(c)d\tau_c. \tag{6-26}$$

这个积分方程等价于薛定谔方程

$$-\frac{\hbar}{i}\frac{\partial\psi}{\partial t}+\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi+V\psi=0. \tag{6-27}$$

仅对一维情形,说明如何从积分方程推出薛定谔方程.

6-4 电子散射

数学处理 我们已经在有点抽象的框架里叙述了微扰处理方法的概念和公式.现在为了从物理角度理解微扰方法,我们将讨论原子对快电子散射的具体问题. 我们想像一个实验,一束电子轰击一个靶,例如轰击一个金属箔,然后用某个适当的计数器把它们收集起来,如图 6-4 所示.

假定散射粒子的能量由飞行时间方法确定. 即在某个时刻(比如说 $t=0$), 我们由源释放一个电子,求某个时间 T 以后它到达计算器的可能性. 然后,我们可以把结果直接用于

在一定时间内从一个地方跑到另一个地方的几率幅 $K(b,a)$.

我们将通过下述假设来简化问题：即或者箔是很薄，或者相互作用是很弱，以致每个电子至多只能与一个原子相互作用. 实际上，对于许多散射实验，这个假设是十分现实的. 而且，大部分多次散射能借助于一个原子的简单散射来进行分析. 因此，我们将讨论单电子与单原子之间的相互作用.

把原子的中心取为坐标系的原点，如图 6-5 所示，在这个坐标系中，在 $t=0$ 时刻从点 a 释放电子. 位于点 b 的计数器表明，在 $t=T$ 时刻电子是否到达了点 b. 我们将取如下近似：

(1) 相互作用可用一阶玻恩近似表示. 即电子只被原子散射一次；

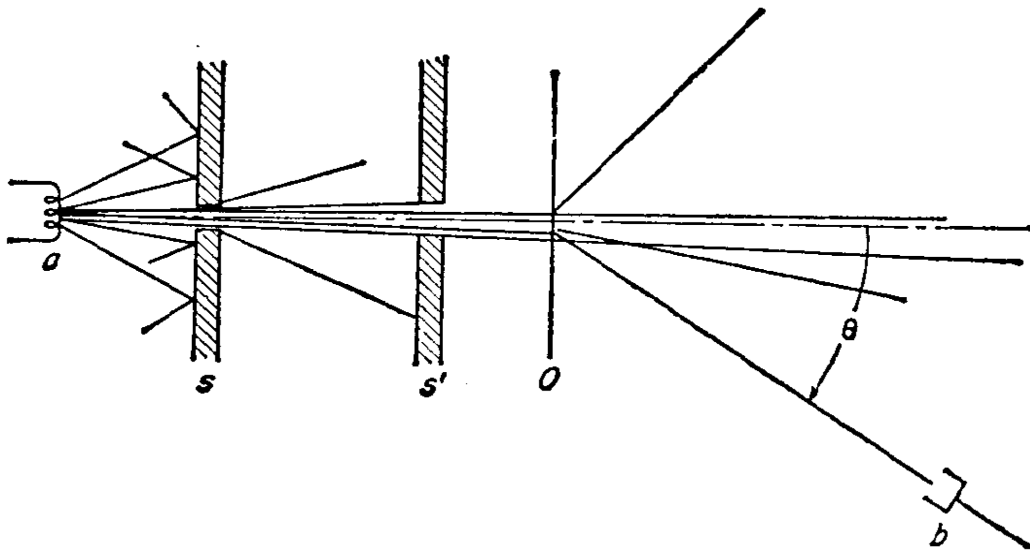


图 6-4 热灯丝 a 放出的电子被 s 和 s' 中的准直孔选出一束，然后打到金箔靶 O 上. 大多数电子直接通过而没有散射（如果电子的能量足够大并且靶足够薄），但某些电子被靶中原子偏转（由相互作用）而被散射，例如，与入射方向成 θ 角并到达点 b. 当 b 处的计数器上下移动时，就可以测量散射电子的相对数目与相关的散射角 θ 之间的关系

(2) 原子可以用固定在空间中的势 $V(\mathbf{r})$ 来代表，并且它不随时间变化.

实际上，原子是一个与电子有相互作用的很复杂的系统，电子与原子之间的相互作用实际要比简单用势 $V(\mathbf{r})$ 所能代表的复杂些. 在这个过程中，电子可能激发原子或电离原子而损失能量. 然而可以证明，若我们仅考虑电子和原子之间的弹性碰撞(即原子碰撞前后处于同样能量状态)，那么，当近似 (1) 成立时，近似 (2) 也成立.

令 $\mathbf{R}_a$ 和 $\mathbf{R}_b$ 分别是由原子中心到电子释放点和检测点的矢量. 在计算中，我们将使 $\mathbf{R}_a$ 和 $\mathbf{R}_b$ 的长度远大于原子半径.

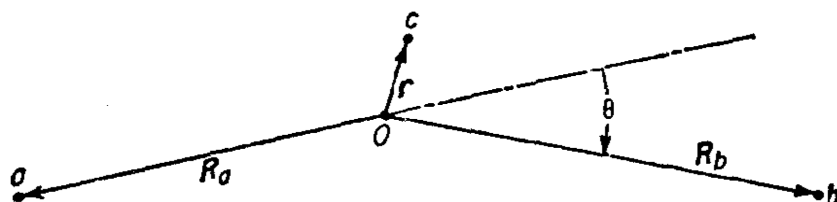


图 6-5 散射问题的几何关系. 电子从点 a 开始，自由运动到点 c，它在那儿被原子势 $V(\mathbf{r})$ 散射. 散射之后，它运动到 b 处的计数器，计数器位于径向矢量 $\mathbf{R}_b$ 的末端，$\mathbf{R}_b$ 是由散射中心 O 算起的. 在这个过程中，电子被散射转过了 θ 角，这个角是相对未散射束的方向测量的. 这个过程相应于一阶玻恩近似. 如果考虑包括两次散射(如在点 c 和点 d)的几率幅，那么，结果是二阶近似等等

即我们假设，在远小于 $|\mathbf{R}_a|$ 和 $|\mathbf{R}_b|$ 的距离处，原子势 $V(\mathbf{r})$ 就已变得小到可以忽略. 于是，在电子飞行的大部分过程中，它自由运动，仅在原点附近它才可能受到势的作用.

一阶玻恩近似包含两项，这里我们只对其中第二项感兴趣. 第一项是电子从点 a 自由运动到点 b 的传播子 $K_0(b,a)$，对它已充分研究过了. 因此，有关系的一项是

$$K^{(1)}(b,a)=-\frac{i}{\hbar}\int K_0(b,c)V(c)K_0(c,a)d\tau_c$$

$$= -\frac{i}{\hbar}\int^{r}\int_0^T\left(\frac{m}{2\pi i\hbar(T-t)}\right)^{3/2}$$

$$\cdot \exp\left[\frac{im|\mathbf{R}_a-\mathbf{r}|^2}{2\hbar(T-t)}\right]V(\mathbf{r})\left(\frac{m}{2\pi i\hbar t}\right)^{3/2}$$

$$\cdot \exp\left(\frac{im|\mathbf{R}_b-\mathbf{r}|^2}{2\hbar t}\right)d^3\mathbf{r}dt. \tag{6-28}$$

其中我们已经用 $\mathbf{r}$ 表示从原点到点 c 的矢量，$d^3\mathbf{r}$ 表示矢量 $\mathbf{r}$ 所有分量微分的乘积．对 t 的积分给出(参看附录)

$$K^{(1)}(b,a) = -\frac{i}{\hbar}\left(\frac{m}{2\pi i\hbar T}\right)^{5/2}T\int^{r}\left(\frac{1}{r_a}+\frac{1}{r_b}\right)$$

$$\cdot \exp\left[\frac{im}{2\hbar T}(r_a+r_b)^2\right]V(\mathbf{r})d^3\mathbf{r}, \tag{6-29}$$

其中 $r_a = |\mathbf{R}_a - \mathbf{r}|$，$r_b = |\mathbf{R}_b - \mathbf{r}|$．应用这些定义，有

$$r_a = R_a\left(1-\frac{2\mathbf{R}_a\cdot\mathbf{r}}{R_a^2}+\frac{r^2}{R_a^2}\right)^{1/2} \simeq R_a + \mathbf{i}_a\cdot\mathbf{r}, \tag{6-30}$$

$$r_b = R_b\left(1-\frac{2\mathbf{R}_b\cdot\mathbf{r}}{R_b^2}+\frac{r^2}{R_b^2}\right)^{1/2} \simeq R_b - \mathbf{i}_b\cdot\mathbf{r}, \tag{6-31}$$

其中 $\mathbf{i}_a$ 和 $\mathbf{i}_b$ 分别是 $-\mathbf{R}_a$ 和 $\mathbf{R}_b$ 方向上的单位矢量(即 $\mathbf{i}_a = -\mathbf{R}_a/R_a$，而 $R_a = |\mathbf{R}_a|$)，我们已经使用了下述事实带来的近似，即 R_a 远大于势不能忽略的任何 $|\mathbf{r}|$ 的值．只有在指数因子中才有必要保留 r 的一阶项，因为这个因子对于位相的小的相对变化相当敏感．这里我们需要

$$(r_a+r_b)^2 \simeq (R_a+R_b)^2 + 2(R_a+R_b)(\mathbf{i}_a\cdot\mathbf{r}-\mathbf{i}_b\cdot\mathbf{r}). \tag{6-32}$$

利用这些近似，传播子可写为

$$K^{(1)}(b,a) \simeq -\frac{i}{\hbar}\left(\frac{m}{2\pi i\hbar T}\right)^{5/2}T\left(\frac{1}{R_a}+\frac{1}{R_b}\right)$$

$$\cdot \exp\left[\frac{im}{2\hbar T}(R_a+R_b)^2\right]$$

$$\cdot \int^{r} \exp\left[\frac{im}{\hbar T}(R_a + R_b)(\mathbf{i}_a \cdot \mathbf{r} - \mathbf{i}_b \cdot \mathbf{r})\right]$$

$$\cdot V(\mathbf{r})d^3\mathbf{r}. \tag{6-33}$$

物理解释　我们来研究式(6-33)，从中可以导出运动的某些物理特征。在时间 T 中，电子飞行的总距离为 $R_a + R_b$。这样，在这段时间内，它的速度是 $u = (R_a + R_b)/T$，能量是 $mu^2/2$，动量的绝对值是 mu。写出这些表达式，就是假定了散射过程不改变电子的能量。

考察式(6-33)积分前面的指数因子，可以验证速度、能量和动量的这些值是一致的。这个指数项的位相是 $im(R_a + R_b)^2/2\hbar T$，此位相对 T 的导数给出频率

$$\omega = \frac{m}{2\hbar}\frac{(R_a + R_b)^2}{T^2}. \tag{6-34}$$

由上面定义过的 u，上式意味着能量是 $mu^2/2$ [参看式(3-15)]。

位相对 R_b 的微商产生点 b 处的波数

$$k = \frac{m}{\hbar}\frac{R_a + R_b}{T}, \tag{6-35}$$

它意味着动量的大小是 mu [参看式(3-12)]。

问题 6-5　式(6-28)对 t 的积分可以用固定位相的方法来近似。研究此方法对这个积分的应用证明，积分的大部分贡献来自接近区域 $t = R_a/u$ 的 t 值，要是电子以经典方式运动，经过这段时间 (R_a/u)，它会到达原子中心。

用电子速度的定义 $u = (R_a + R_b)/T$ 来定义入射动量矢量 $\mathbf{p}_a$ 和出射动量矢量 $\mathbf{p}_b$：

$$\mathbf{p}_a = mu\mathbf{i}_a, \tag{6-36}$$

$$\mathbf{p}_b = mu\mathbf{i}_b. \tag{6-37}$$

这样，式(6-33)可写为

$$K^{(1)}(b, a) = -\frac{i}{\hbar}\left(\frac{m}{2\pi i\hbar}\right)^{5/2}$$

$$\cdot \frac{u}{\sqrt{T}R_aR_b}\exp\left(\frac{im}{2\hbar}u^2T\right)$$

$$\cdot \int^r \exp\left[\frac{i}{\hbar}(\mathbf{p}_a - \mathbf{p}_b)\cdot\mathbf{r}\right]V(\mathbf{r})d^3\mathbf{r}. \quad (6\text{-}38)$$

将动量改变,或动量传递记为 $\mathbf{q} = \mathbf{p}_a - \mathbf{p}_b$，再定义量 $v(\mathbf{q})$:

$$v(\mathbf{q}) = \int^r \exp\left[\frac{i}{\hbar}(\mathbf{q}\cdot\mathbf{r})\right]V(\mathbf{r})d^3\mathbf{r}. \quad (6\text{-}39)$$

电子到达点 b 的几率由传播子 $K_V(b, a)$ 的模方给出.因此，这个几率取决于这个传播子级数展开式中的第一项［即 $K_0(b, a)$］，这一项可能很大，以致可把小微扰项 $K^{(1)}(b, a)$ 完全掩盖住.

由于这个原因,在大多数散射实验中,习惯用适当的屏使入射束准直,使未被靶中原子散射的电子限制在一特定线(或方向)的区域内，如图 6-6 所示. 当然，准直用的屏会产生衍射,正如节 3-2 和节 3-3 中研究过的那样，这意味着，某些未被散射的电子会出现在这个中心束的外边. 然而，用恰当的准直装置以及适当地远离准直束的位置，被准直器衍射的电子数目将会远小于被靶中原子散射的电子数.

在这样的区域内，电子到达的几率(至少近似到一阶)仅由 $K^{(1)}(b, a)$ 的模方给出. 使用式(6-38)及式(6-39)，这个几率是

$$\frac{P(b)}{\text{单位体积}} = \frac{1}{\hbar^2}\left(\frac{m}{2\pi\hbar}\right)^5\frac{u^2}{TR_a^2R_b^2}|v(\mathbf{q})|^2. \quad (6\text{-}40)$$

在上面这个表达式中,因子 $v(\mathbf{q})$ 包含了原子势的特征以及传播子与 $\mathbf{R}_a$ 和 $\mathbf{R}_b$ 的相对方向的关系. 它与实验仪器的尺寸完全无关. 式(6-40)中剩下的因子表示这些尺寸的影响.

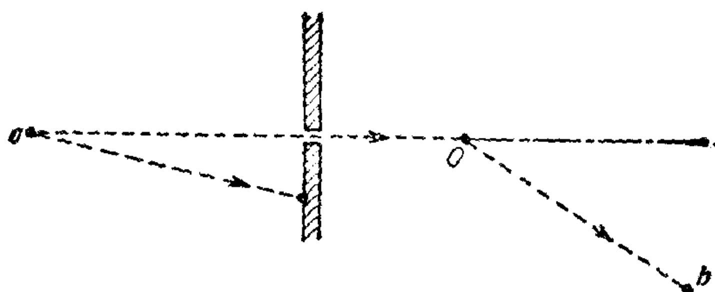


图 6-6 消除 b 处零阶项的准直器原理．只有那些至少散射一次的电子才能以相当大的几率从点 a 跑到点 b． 这样，在 $K_V(b, a)$ 微扰展开式中的零阶项将贡献一个微不足道的量，因而可以忽略．第一个重要的项是 $K^{(1)}(b, a)$

例如，容易看出，项 $1/R_a^2$ 来源于下述思想，即一个电子实际打中原子的机会反比于 R_a^2． 鉴于我们已经假设有某些准直屏这个事实，在这个实验中应用上述思想可能有问题．然而，在原子尺度可忽略这个准直器的影响．从靶原子的观点来看，入射电子束就像由单个源的所有方向飞来的电子组成似的．

以类似方式，散射后电子又从散射原子向所有方向飞出．这样，单位体积在计数器内找到电子的机会反比于 R_b^2． 因为实验的更有意义的性质包含在函数 $v(\mathbf{q})$ 中，我们将在下节特别注意这个函数．

其他因子取决于传播子的特定的归一化方式．如果我们用一个比值形式给出它，则解释这个公式就更容易了．我们用在 b 处发现一个散射粒子的几率与在 d 处发现它的几率作比较，点 d 在原子后面，有同样的总距离 $R_a + R_b$（同样时间 T 和同样速度）好像没有发生散射似的，如图 6-7 所示．即我们计算单位体积的 $P(d)$， 好像原子不存在似的．结果是 $|K_0(d, a)|^2$ 或

$$\frac{P(d)}{\text{单位体积}} = \left(\frac{m}{2\pi\hbar}\right)^3 \frac{u^2}{T(R_a + R_b)^2}, \qquad (6\text{-}41)$$

因此，

$$\frac{P(b)}{P(d)}=\left(\frac{m}{2\pi\hbar^2}\right)^2|v(\mathbf{q})|^2\frac{(R_a+R_b)^2}{R_a^2R_b^2}. \tag{6-42}$$

下一节我们要从几何角度去解释上面最后那个因子，还要更仔细考虑函数 $v(\mathbf{q})$.

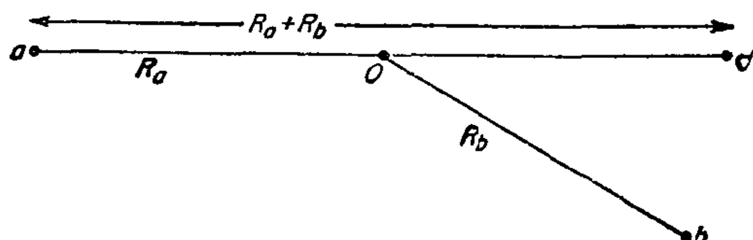


图 6-7 如果点 d 与点 b(即 R_b) 到点 O 的距离相等，则到达这两点电子数的差（或比）只可能与散射现象有关. 若点 d 处于未散射电子的直线上，则到达点 b 的电子数与（好像没有散射源似的）到达点 d 的电子数之比是散射到点 b 的几率

散射截面 在散射实验中，用截面这个概念来描述原子特性是方便的. 这种概念的好处是便于沿经典物理的思路来考虑问题. 截面 σ 定义为原子的等效靶面积(按经典观点)，散射到某单位立体角必定要打击到的那个面积. 这个立体角是在以原子为心的球面上测量的. 因此，截面是散射角的函数，即是 $\mathbf{R}_a$ 和 $\mathbf{R}_b$ 夹角的函数. 用这个经典模型，我们可以确定电子到达点 b 的几率.

若从原点出发的粒子在距离 R_a 处打到面积为 $d\sigma$ 的小靶上，则这些粒子再也不会运动到区域 d，本来它们会在那儿扩展到面积为 $[(R_a+R_b)/R_a]^2d\sigma$ 的区域. 它们会被散射到朝向 b 的一个立体角 $d\Omega$ 内，并因此扩展的面积为 $R_b^2\,d\Omega$，如图 6-8 所示. 所以在 b 处发现电子的几率与（如果没有靶）在 d 处发现电子几率之比与相应面积成反比:

$$\frac{P(b)}{P(d)}=\frac{(R_a+R_b)^2d\sigma}{R_a^2R_b^2\,d\Omega}. \tag{6-43}$$

比较式(6-42)和式(6-43)，我们看到，单位立体角的截面是

$$\frac{d\sigma}{d\Omega}=\left(\frac{m}{2\pi\hbar^2}\right)^2|v(\mathbf{q})|^2. \tag{6-44}$$

使用截面表达式而不是直接使用式（6-40）的主要好处是：式(6-44)与特定实验条件无关，因此，在一个实验或另一个实验中所获得的截面可以直接比较，而单位体积几率则不能.

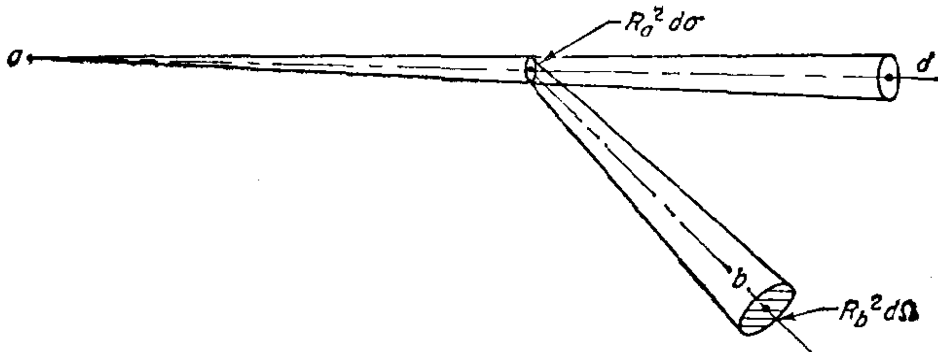


图 6-8　打到靶上面积 $d\sigma$ 的粒子转过角度 θ 进入由立体角 $d\Omega$ 所张开的面积内.若没有靶，则粒子会前进到点 d.因为有靶，它们前进到点 b，扩展面积为 $R_b^2 d\Omega$. 在点 d 发现粒子的几率反比于粒子束到达点 d 时会扩展成的面积. 类似地，在点 b 找到粒子的几率反比于散射粒子束由靶飞到点 b 时扩展成的面积 $R_b^2 d\Omega$. 若我们取这些面积的比，则我们得到有关几率的反比. 按此观点，我们说，所有打到靶面积 $d\sigma$ 上的粒子都散射，并偏转过一特定角 θ. 当然，实际上只有少数打到靶上的粒子发生散射，并且只有其中一部分偏转过角度 θ. 这样，在此计算中所用的面积元 $d\sigma$ 是散射偏转角 θ 的等效截面，而 θ 用粒子散射进入的立体角元 $d\Omega$ 来度量

必须强调，这种等效靶的概念纯粹是经典的，并且便于记录散射几率. 它与原子尺度之间没有任何直接的关系，也不可设想散射机构是恰好局限在这个面积内. 例如，人们所希望在靶后按经典方式发现的阴影并不按经典意义（有明显边界）存在；因为我们处理的是波现象，会有衍射进入阴影.

原子势的特殊形式　　下面一些问题给出了当原子势有

种种特殊形式时所得到的结果。

问题 6-6 设势是中心力势，因而 $V(\mathbf{r})=V(r)$。证明，$v(\mathbf{q})$ 可以写为

$$v(\mathbf{q})=v(q)=\frac{4\pi\hbar}{q}\int_0^\infty r\left(\sin\frac{qr}{\hbar}\right)V(r)dr. \tag{6-45}$$

设 $V(r)$ 是库仑势 Ze^2/r. 在此情况下，$v(q)$ 的积分在上限振荡. 但是可以先引进因子 $\exp(-\varepsilon r)$，然后再取当 $\varepsilon\to 0$ 时结果的极限，这样人为地使积分收敛了. 按照这种计算，证明截面对应于卢瑟福截面：

$$\sigma_{\text{Ruth}}=\frac{4Ze^4m^2}{q^4}=\frac{Ze^4}{16(mu^2/2)[\sin(\theta/2)]^4}, \tag{6-46}$$

其中 $e=$ 电子电荷；$q=2p\sin(\theta/2)=2mu\sin(\theta/2)$；$\theta=$ 矢量 $\mathbf{i}_a$ 和 $\mathbf{i}_b$ 之间的角度. (6-47)

问题 6-6 的结果碰巧是精确的. 即一阶玻恩近似给出库仑势中散射几率的精确值. 这并不意味着高阶项是零；而是意味着高阶项只对散射几率幅的位相有贡献. 因为几率是几率幅的模方，所以与位相无关. 这样，一阶玻恩近似虽能给出正确的几率值，却给不出精确的几率幅. 库仑散射的这种情况是有趣的，还有另一个巧合. 对这个散射问题的完全经典处理(即把电子作为带电质点处理)也给出同样结果.

问题 6-7 设势 $V(\mathbf{r})$ 是由电荷分布 $\rho(\mathbf{r})$ 产生的，于是

$$\nabla^2 V(\mathbf{r})=4\pi e\rho(\mathbf{r}). \tag{6-48}$$

设当 $|\mathbf{r}|\to 0$ 时 $\rho(\mathbf{r})$ 趋近于零，用 $\exp(i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}/\hbar)$ 乘式(6-48)，两边对 $\mathbf{r}$ 积分两次，证明，$v(\mathbf{q})$ 可以用 ρ 表示为

$$v(\mathbf{q})=\frac{4\pi\hbar^2e^2}{q^2}\int^r\exp\left[\frac{i}{\hbar}(\mathbf{q}\cdot\mathbf{r})\right]\rho(\mathbf{r})d^3r. \tag{6-49}$$

一个原子可以用它的电荷密度来表示. 在原子核处电荷密度是奇异的，因此，它可以用强度为 Z 的 r 的 δ 函数表示，这里 Z 是原子核的电荷. 于是，若 ρ_e 是原子中的电子密度，

则 $v(\mathbf{q})$ 是

$$v(\mathbf{q}) = \frac{4\pi\hbar^2 e^2}{q^2}\left\{Z - \int^r \rho_e(\mathbf{r}) \cdot \exp\left[\frac{i}{\hbar}(\mathbf{q}\cdot\mathbf{r})\right] d^3r\right\}. \tag{6-50}$$

花括号中的量称为电子散射的形状因子. [附带, X 射线散射中也出现类似的形状因子. X 射线散射理论表明, 只有原子中的电子(而不是原子核)对散射有贡献. 因此, X 射线散射的形状因子是同样的,但是不含 Z 这一项.]

原子中,仅在非常小的半径内,势才遵循库仑定律. 随着半径增加,原子中的电子逐渐屏蔽(或抵销)核电荷,直到当 r 值足够大时,势等于零. 有一种非常粗糙的近似方式,用下述公式可以计算出原子中电子的屏蔽效应:

$$V(r) = \frac{Ze^2}{r}\exp\left(-\frac{r}{a}\right). \tag{6-51}$$

在此表示式中, a 称为原子半径. 这与化学中使用的原子的外径不同,它由 $a_0/Z^{1/3}$ 给出,其中

$$a_0 = \hbar^2/me^2 = 0.528\ \text{Å}.$$

问题 6-8 证明在这个势中,

$$v(q) = \frac{4\pi Ze^2\hbar^2}{q^2 + (\hbar/a)^2}, \tag{6-52}$$

因此,

$$\sigma = Z^2e^4\left\{\frac{mu^2}{2}\left[4\sin^2\frac{\theta}{2} + \left(\frac{\hbar}{pa}\right)^2\right]\right\}^{-2}. \tag{6-53}$$

总截面 σ_T 定义为 σ 在单位球上的积分,即

$$\sigma_T = \int_0^{4\pi}\sigma d\Omega. \tag{6-54}$$

在这个例子中证明, σ_T 由下式给出:

$$\sigma_T = \pi a^2 \frac{Z^2e^4/(2u\hbar)^2}{1 + \hbar^2/(2pa)^2}. \tag{6-55}$$

问题 6-9 现在介绍下述事实，即原子核有一个由

$$r = 1.2\times 10^{-13}\times(\text{质量数})^{1/3}\text{cm} \tag{6-56}$$

给定的有限半径，设核电荷几乎均匀分布在这个半径的球体中．当电子被原子散射的转移动量 q 大时，上述假定对截面有什么影响？

利用这个效应证明，可以根据某些核电荷分布的细节决定核半径．为了产生明显效应，入射电子动量 p 必须多大？观察大角散射和观察小角散射，哪一种观察应当更小心一些？为什么？

注意在这类实验中，所需要的电子动量很高，以致求动能必须用相对论公式 $E=\sqrt{m^2c^4+c^2p^2}-mc^2$．因此，严格地说，我们不应使用非相对论公式去描述相互作用．然而，动量和波长、能量与频率之间的关系在相对论情况下并不改变．因为正是波长决定了这个"电子显微镜"的分辨力，所以非相对论公式计算的动量仍是正确的．

问题 6-10 考虑由两个原子 A 和 B 组成的双原子分子，A 和 B 的质心分别位于矢量 $\mathbf{a}$ 和 $\mathbf{b}$ 给定的点．使用玻恩近似证明，电子由这种分子散射的几率幅为

$$K^{(1)}=\exp\left[\frac{i}{\hbar}(\mathbf{q}\cdot\mathbf{a})\right]f_A(\mathbf{q})$$

$$+\exp\left[\frac{i}{\hbar}(\mathbf{q}\cdot\mathbf{b})\right]f_B(\mathbf{q}), \tag{6-57}$$

其中 f_A 和 f_B 分别是两个原子位于坐标系中心时单独散射的几率幅，原子的结合不会使核周围的电荷分布有很大变化（除了像氢那样非常轻的核），因为结合力只影响少数几个最外层的电子．

利用式(6-57)证明，q 取某特定值时的散射几率正比于 $f_A^2+f_B^2+2f_Af_B\cos(\mathbf{q}\cdot\mathbf{d})$，其中 $\mathbf{d}=\mathbf{a}-\mathbf{b}$.

用玻恩近似计算的 f 值是实数，其结果适用于各种分子衍射实验中通常所使用的电子能量(千电子伏特量级)．然而，若分子包含了像铀那样非常重的原子，则这个原子的势太大了，以致玻恩近似不足以描述它，从而必须有一些小的修正．

问题 6-11 设分子的取向是无规的．证明：电子被一群这种分子散射的平均几率正比于 $f_A^2+f_B^2+2f_Af_B(\sin\mathbf{q}\cdot\mathbf{d})/\mathbf{q}\cdot\mathbf{d}$．这个结果

怎样推广到多原子分子情形?

这个结果就是电子衍射技术可能确定分子形状的根据.

问题 6-12 设 $V(\mathbf{r})$ 与时间无关,证明:二阶散射项 $K^{(2)}(b, a)$ 的时间和分给出

$$
\begin{aligned}
K^{(2)}(b, a) = & \left(\frac{m}{2\pi\hbar^2}\right)^2\left(\frac{m}{2\pi i\hbar T}\right)^{3/2} \\
& \cdot \int^{r_c}\int^{r_d}\frac{r_{cd}+r_{ac}+r_{bd}}{r_{cd}r_{ac}r_{bd}} \\
& \cdot \exp\left[\frac{im}{2\hbar T}(r_{cd}+r_{ac}+r_{bd})^2\right] \\
& \cdot V(\mathbf{r}_c)V(\mathbf{r}_d)d^3\mathbf{r}_c d^3\mathbf{r}_d,
\end{aligned}
\tag{6-58}
$$

其中 a, b, c, d 各点的排列如图 6-9 所示. r_{cd} 为点 c, d 之间的距离,其余类推.

设在比 R_a 或 R_b 还短得多的距离上, $V(\mathbf{r})$ 已经小得可以忽略了. 证明:截面由 $\sigma = |f|^2$ 给出,式中包含一阶项的散射几率幅 f 是

$$
\begin{aligned}
f = & \frac{m}{2\pi\hbar^2}\int^{r}\exp\left[-\frac{i}{\hbar}(\mathbf{p}_b\cdot\mathbf{r})V(\mathbf{r})\right. \\
& \cdot \left.\exp\left[\frac{i}{\hbar}(\mathbf{p}_a\cdot\mathbf{r})\right]d^3\mathbf{r}\right. \\
& + \left(\frac{m}{2\pi\hbar^2}\right)^2\int^{r_c}\int^{r_d}\exp\left[-\frac{i}{\hbar}(\mathbf{p}_b\cdot\mathbf{r}_d)\right] \\
& \cdot V(\mathbf{r}_d)r_{cd}^{-1}\exp\left[\frac{i}{\hbar}pr_{cd}\right]V(\mathbf{r}_c) \\
& \cdot \exp\left[\frac{i}{\hbar}(\mathbf{p}_a\cdot\mathbf{r}_c)\right]d^3\mathbf{r}_c d^3\mathbf{r}_d + \text{高阶项},
\end{aligned}
\tag{6-59}
$$

其中 $\mathbf{p}_b$ 和 $\mathbf{p}_a$ 分别是在 $\mathbf{R}_b$ 和 $-\mathbf{R}_a$ 方向上飞行的电子动量. 动量的大小是 p,电子被比较重的原子弹性散射时, p 几乎不变.

我们可能期望,在玻恩近似不够的情况下,计算二阶项作为修正是值得的. 但实际上,这种应用里的式(6-59)看来

象是渐近级数形式．若第二项得到了一个显著的修正（比如说百分之十或更多），则高阶项也不会比它小很多，于是用这

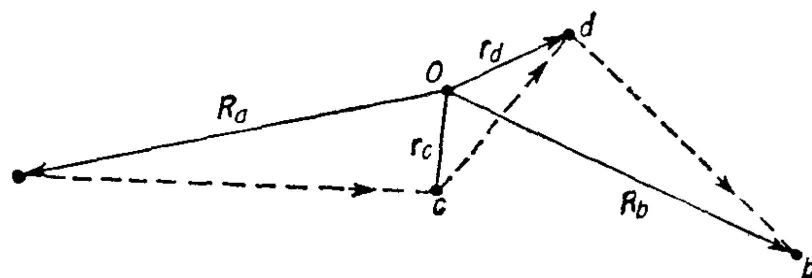


图 6-9　为增加散射计算的精确度，我们可以计算微扰展开式中的二阶项．像图 6-2(3) 中那样，这儿画出了电子在原子势中两个分开点处的散射过程．电子由点 a 开始，自由行进到点 c，在此被散射，之后又自由行进到点 d，在此又被散射，最后自由行进到点 b 而被计数器收集．点 c 和点 d 可以位于空间中任何位置．在这些点的原子势取决于由原子质心 O 开始算起的径向矢量 $\mathbf{r}_c$ 和 $\mathbf{r}_d$

种方法不易给出正确的修正．当然，若问题中玻恩近似的误差很小（比如说少于百分之一），则从第二项得到修正就够了．

处理散射波函数　在我们描述过的散射实验中曾假设，入射电子的初态是具有动量 $\mathbf{p}_a$ 的自由粒子．我们还曾假设这个动量的值由飞行时间技术确定（即飞行距离 R_a+R_b 所需要的全部时间是 T）．

这种技术并不是非用不可的．使我们能确定动量的任何方法同样是令人满意的．因此，将用波函数方法来推广我们的散射现象的图象．

设已知入射电子的动量为 $\mathbf{p}_a$，能量为 $E_a=p_a^2/2m$，于是入射电子波函数是

$$\phi_a=\exp\left[\frac{i}{\hbar}(\mathbf{p}_a\cdot\mathbf{r})-\frac{i}{\hbar}E_at\right]. \qquad (6\text{-}60)$$

因此，使用式（6-27）的前两项，近似到一阶的出射电子波函数是

$$\psi(R_b, t_b) = \exp\left[\frac{i}{\hbar}(\mathbf{p}_a \cdot \mathbf{R}_b) - \frac{i}{\hbar} E_a t_b\right]$$

$$- \frac{i}{\hbar}\int_0^{t_b}\int^{r} K_0(\mathbf{R}_b, t_b; \mathbf{r}, t) V(\mathbf{r}, t)$$

$$\cdot \exp\left[-\frac{i}{\hbar}(\mathbf{p}_a \cdot \mathbf{r}) - \frac{i}{\hbar} E_a t\right] d^3\mathbf{r} dt. \qquad (6\text{-}61)$$

此式中第一项表示自由粒子波，它穿过势区域而没有发生散射．第二项是散射电子的几率幅．若用 ψ_s 表示这项，则 ψ_s 是散射波．

问题 6-13 设 $V(\mathbf{r}, t)$ 实际上与 t 无关．在式 (6-61) 中代入自由粒子传播子 K_0，将结果对 t 积分，证明：

$$\psi(\mathbf{R}_b, t_b) = \exp\left(\frac{i}{\hbar} E_b t_b\right)\left\{\exp\left[\frac{i}{\hbar}(\mathbf{p}_a \cdot \mathbf{R}_b)\right]\right.$$

$$+ \frac{m}{2\pi\hbar^2}\int^{r_c} \frac{1}{r_{bc}} \exp\left(\frac{i}{\hbar} p r_{bc}\right) V(\mathbf{r}_c)$$

$$\left.\cdot \exp\left[\frac{i}{\hbar}(\mathbf{p}_a \cdot \mathbf{r}_c)\right] d^3\mathbf{r}_c\right\} \qquad (6\text{-}62)$$

其中 r_{bc} 是由终点 b 到积分变点 c 的距离；而 p 是电子动量的大小．

再一次假设，在比 R_a 或 R_b 还小得多的距离上，势已经下降到零．证明：可以把式 (6-62) 写为

$$\psi(\mathbf{R}_b, t_b) = \exp\left[\frac{i}{\hbar} E_b t_b + \frac{i}{\hbar}(p_a \cdot R_b)\right]$$

$$+ \frac{f}{R_b} \exp\left(\frac{i}{\hbar} p R_b\right), \qquad (6\text{-}63)$$

其中散射幅 f 用 $v(\mathbf{q})$ 定义为[参看式 (6-39)]

$$f = \frac{m}{2\pi\hbar^2} v(\mathbf{q}). \qquad (6\text{-}64)$$

式 (6-63) 的最后一项 $(f/R_b)\exp(ipR_b/\hbar)$ 可以看成为

散射波函数的空间部分。它的形式为由散射原子的质心向外辐射的球面波。这个球面波在某特定散射角处的波幅通过函数 f 与角度有关，而根据式(6-64)，f 又随传递动量 q 而变化。因此，散射以后电子的完整波函数可以看成是两项之和。第一项是未被散射电子的平面波 $\exp(i\mathbf{p}_a\cdot\mathbf{R}_b/\hbar)$，第二项是散射电子的球面波，如图 6-10 所示。应用这个观点推导截面 σ 的公式。

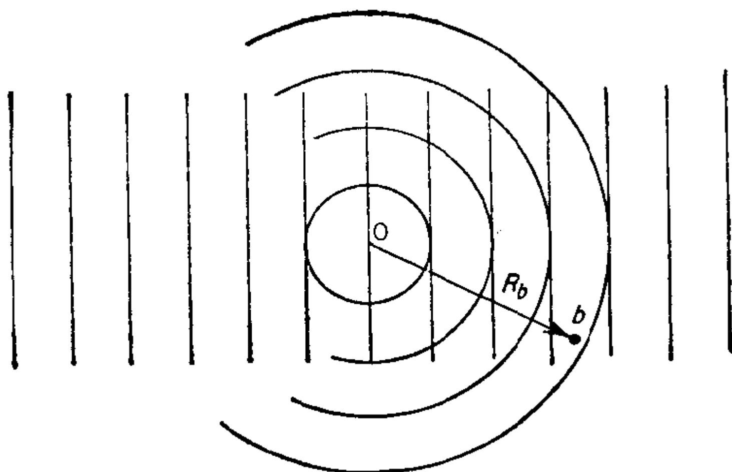


图 6-10 以等价波表示的电子束向着 O 处的原子核运动．此束中的最强的一部分不受影响地运动，仍是动量为 $\mathbf{p}_a$ 的平面波．此束的一小部分在原子核处散射，以球面波形式离开 O 点运动．于是，在原子核 O 的距离为 R_b 的某点 b 处，电子波总强度(电子数)分成两部分．第一部分是平面波 $\exp(i\mathbf{p}_a\cdot\mathbf{R}_b/\hbar)$ 给出的未散射束．第二部分是球面波形式的散射波 $(1/R_b)\cdot\exp(ipR_b/\hbar)$ 乘以函数 f，f 决定了与角度的关系．这两种波的叠加给出了散射波函数的空间部分

问题 6-14 应用波函数方法讨论电子被正弦振荡场散射的情况，这个场的势由下式给出：

$$V(r,t)=U(r)\cos\omega t. \tag{6-65}$$

证明：在一阶玻恩近似中，出射波的能量要改变一个量，或者是 ω 或者是 $-\omega$。在高阶项中会发生什么情况？

6-5 与时间有关的微扰及跃迁几率幅

跃迁几率幅 当未微扰问题相应的势与时间无关时，

微扰理论有一个特别有用的形式，因为我们在式(4-59)中已看到，这时，未微扰传播子可以用未微扰问题的本征函数 ϕ_n 和本征值 E_n 展开成(为了方便，现在用一维进行讨论)

$$K_U(2,1)=\sum_n \phi_n(x_2)\phi_n^*(x_1)$$
$$\cdot \exp\left[-i\frac{E_n}{\hbar}(t_2-t_1)\right] \qquad 当\ t_2>t_1. \qquad (6\text{-}66)$$

现在我们来看把 K_U 代入这个表达式后的 $K_V(2,1)$ 的级数。写出前两项：

$$K_V(2,1)=\sum_n \phi_n(x_2)\phi_n^*(x_1)$$
$$\cdot \exp\left[-i\frac{E_n}{\hbar}(t_2-t_1)\right]$$
$$-\frac{i}{\hbar}\sum_n\sum_m\int \phi_m(x_2)\phi_m^*(x_3)V(x_3t_3)$$
$$\cdot \exp\left[-i\frac{E_n}{\hbar}(t_2-t_1)\right]\phi_n(x_3)\phi_n^*(x_1)$$
$$\cdot \exp\left[-i\frac{E_n}{\hbar}(t_3-t_1)\right]dx_3dt_3+\cdots. \qquad (6\text{-}67)$$

显然，每一项里，x_1 都出现在某波函数中，如 $\phi_m^*(x_1)$，x_2 也同样，因此，我们总可以把 K_V 写成

$$K_V(2,1)=\sum_n\sum_m \lambda_{mn}(t_2,t_1)\phi_m(x_2)\phi_n^*(x_1), \qquad (6\text{-}68)$$

其中这些 λ 是与 t_2，t_1 有关的系数。 我们将把这些系数叫做跃迁几率幅。近似到 V 零阶，这必然化为 K_U，所以近似到零阶 $\lambda_{mn}=\delta_{mn}e^{-(iE_n/\hbar)(t_2-t_1)}$。 若将 λ 按 V 的升阶展开成级数，则有

$$\lambda_{mn}=\delta_{mn}\exp\left[-i\frac{E_n}{\hbar}(t_2-t_1)\right]$$

$$+\lambda_{mn}^{(1)}+\lambda_{mn}^{(2)}+\cdots, \tag{6-69}$$

与式(6-67)比较表明,

$$\lambda_{mn}^{(1)}=-\frac{i}{\hbar}\int_{-\infty}^{\infty}\int_{t_1}^{t_2}\phi_m^*(x_3)V(x_3,t_3)\phi_n(x_3)dx_3$$

$$\cdot\exp\left\{\frac{i}{\hbar}\left[E_m(t_3-t_2)-E_n(t_3-t_1)\right]\right\}dt_3. \tag{6-70}$$

问题 6-15 记得在问题 5-4 中,我们把一个特定积分定义为由状态 $\psi(x)$ 到状态 $\chi(x)$ 的跃迁几率幅. 证明:当初态是本征函数 $\phi_n(x)$ 而末态是本征函数 $\phi_m(x)$ 时,函数 λ_{mn} 满足这个定义.

为了简洁,定义

$$V_{mn}(t_3)=\int_{-\infty}^{\infty}\phi_m^*(x_3)V(x_3,t_3)\phi_n(x_3)dx_3. \tag{6-71}$$

(有时称其为 V 在状态 n 和 m 之间的矩阵元.)于是式(6-70)可以写为

$$\lambda_{mn}^{(1)}=-\frac{i}{\hbar}\exp\left(-\frac{i}{\hbar}E_mt_2+\frac{i}{\hbar}E_nt_1\right)$$

$$\cdot\int_{t_1}^{t_2}V_{mn}(t_3)\exp\left[\frac{i}{\hbar}(E_m-E_n)t_3\right]dt_3. \tag{6-72}$$

这就是与时间有关微扰论的一个重要结果. 若系统在初始时刻状态为 n, 则系数 λ_{mn} 是在时刻 t_2 发现系统处于状态 m 的几率幅.

设时刻 t_1 的波函数是 $\phi_n(x_1)$. 那么时刻 t_2 的波函数是什么? 使用式(3-42),我们可以把时刻 t_2 的波函数表示为

$$\int_{-\infty}^{\infty}K_V(2,1)\phi_n(x_1)dx_1=\sum_k\sum_l\lambda_{kl}\phi_k(x_2)$$

$$\cdot\int_{-\infty}^{\infty}\phi_l^*(x_1)\phi_n(x_1)dx_1$$

$$=\sum_k\lambda_{kn}\phi_k(x_2). \tag{6-73}$$

即在时刻 t_2，波函数的形式为 $\sum_m C_m\phi_m(x_2)$.

在式(4-48)中曾第一次引进这种用本征函数展开的表达式. 现在我们可以赋予常数 C_m 以较深的含意. 我们可以把 C_m 解释为系统处于状态 ϕ_m 的几率幅. 在这个特定情况下，$C_m=\lambda_{mn}$ 是系统在时刻 t_1 的状态为 ϕ_n，而在时刻 t_2 又处于状态 ϕ_m 的几率幅.

若没有势作用，则系统一旦处于状态 n，它就有一个随时间变化的振幅永远处于状态 n 中. 于是近似到零阶 $\lambda_{mn}=\delta_{mn}\exp[-(iE_n/\hbar)(t_2-t_1)]$. 我们可以用下述规则（参看图 6-11)解释一阶项. **在时间 dt 内，从状态 n 散射到状态 m 的几率幅是 $-(i/\hbar)V_{mn}(t)dt$.**

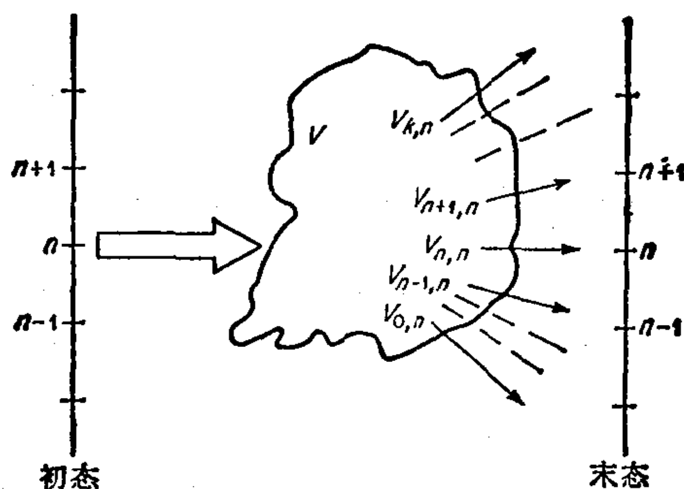


图 6-11 初始处于第 n 个能级的系统受势 V 影响，V 可以把系统"散射"进它所有可能的状态. 例如散射进第 k 个态的几率幅正比于 V_{kn}. 特别是在时间间隔 dt 内，系统从状态 n 散射到状态 m 的几率幅是 $-(i/\hbar)V_{mn}(t)dt$

问题 6-16 把式(6-71)解释为对所有可能性求和；请确定这些可能矩阵元.

问题 6-17 通过解释每一项的含意来解释式(6-72). 然后证明

并解释二阶系数方程

$$\lambda_{mn}^{(2)}=-\frac{1}{\hbar^2}\int_{t_1}^{t_2}\left\{\int_{t_1}^{t_4}\sum_k\exp\left[-\frac{i}{\hbar}\right.\right.$$

$$\left.\cdot E_m(t_2-t_4)\right]V_{mk}(t_4)$$

$$\cdot\exp\left[-\frac{i}{\hbar}E_k(t_4-t_3)\right]V_{kn}(t_3)$$

$$\left.\cdot\exp\left[-\frac{i}{\hbar}E_n(t_3-t_1)\right]dt_3\right\}dt_4. \tag{6-74}$$

问题 6-18 推导并解释积分方程

$$\lambda_{mn}(t_2, t_1)=\delta_{mn}\exp\left[-\frac{i}{\hbar}E_m(t_2-t_1)\right]$$

$$-\frac{i}{\hbar}\int_{t}^{t_2}\exp\left[-\frac{i}{\hbar}E_m(t_2-t_3)\right]$$

$$\times\sum_k V_{mk}(t_3)\lambda_{kn}(t_3,t_1)dt_3. \tag{6-75}$$

问题 6-19 把 $\lambda_{mn}(t_2)$ 看成是最终时间 t_2 的函数．使用式(6-75)或式(6-69)证明:

$$\frac{d}{dt_2}\lambda_{mn}(t_2)=-\frac{i}{\hbar}\sum_k\exp\left[\frac{i}{\hbar}\right.$$

$$\left.\cdot(E_m-E_k)t_2\right]V_{mk}(t_2)\lambda_{kn}(t_2)$$

$$-\frac{i}{\hbar}E_m\lambda_{mn}(t_2). \tag{6-76}$$

给出这个结果的直接物理解释． 然后直接从薛定谔方程推出这一结果．

提示 应用式 (6-73) 并代入薛定谔方程． 注意，可直接用式(6-76) 和初始条件 $\lambda_{mn}(t_1)=\delta_{mn}$ 一起来确定 λ.

我们可以用下述规则解释 (6-69) 式中的所有项，即

$-(i/\hbar)V_{mn}(t)dt$ 是势 V 在时间间隔 dt 内使系统从状态 n 散射(或者说诱导跃迁)到状态 m 的几率幅. 通过 0, 1, 2, … 或更多次散射，我们可以使系统从状态 n 变到状态 m. 仅当 $m=n$，我们才可能使系统无散射地在两个状态之间变化. 于是表达式中第一项正比于 δ_{mn}.

由式(6-72)提供的第二项给出跃迁作为一次散射的结果而发生的几率幅. 在时刻 t_3，于初始状态 n 中发现粒子的几率幅正比于 $\exp[-iE_n(t_3-t_1)/\hbar]$.(在这种情况下，所谓"在状态 n 中发现"应解释为"有可能在状态 n 中被 V 散射".) 在状态 n 和 m 之间被 V 散射的几率幅是 $(-i/\hbar)V_{mn}$. 最后，在时刻 t_3 发现粒子处于状态 m 的几率幅（此时应理解为"在发生散射的时刻状态 m 适用于这个粒子的几率幅"）正比于 $\exp[-iE_n(t_2-t_3)/\hbar]$. 这样的散射可能在 t_1 和 t_2 之间任意时刻发生. 因此，对 t_3 的积分应在这两个端点之间进行.

由式(6-74)给出的第三项是双(即二阶)散射所产生的跃迁几率幅. 第一次散射使系统由其初态 n 于时刻 t_3 到中间态 k. 之后，系统便处于这个状态，直到时刻 t_4. 这时，它散射的可能性再一次由指数函数 $\exp[(-i/\hbar)E_k(t_4-t_3)]$ 度量. 另一次散射发生在时刻 t_4，并且使系统从状态 k 变到状态 n. 对所有可能的散射时刻 t_4 和 t_3 积分，其中只要求时刻 t_3 应早于时刻 t_4. 然后我们把所有可能的中间状态 k 加起来，这些中间状态就是系统在中间阶段可能被散射到的状态.

刚才我们所解释的式(6-69)中各项给出了时间有关微扰论的一般结果. 它可以应用于未微扰系统有常哈密顿量、因而有确定能量值的情况. 下面，我们将更详细地研究这个理论的某些特殊情况.

一阶跃迁 首先，我们处理终态 m 不同于初态 n 的情况，并只考虑第一玻恩近似，即式(6-69)中的第二项，其结

果可适用于V值小的情况。使系统从m跃迁到n的几率幅是

$$\lambda_{mn}^{(1)} = -\frac{i}{\hbar}\int_{t_1}^{t_2}\exp\left[\frac{i}{\hbar}(E_n - E_m)t\right]V_{mn}(t)dt \cdot \exp\left[-\frac{i}{\hbar}(E_n t_2 - E_m t_1)\right]. \qquad (6-77)$$

这是时间有关微扰论中的非常重要的特殊公式。作为第一个例子，设 $V(x,t) = V(x)$ 不是时间的显函数。若我们取0到T的时间间隔，则因V_{mn}是常数，有

$$\lambda_{mn}^{(1)}\exp\left[\frac{i}{\hbar}(E_n t_2 - E_m t_1)\right] = -\frac{i}{\hbar}V_{mn}\int_0^T \exp\left[\frac{i}{\hbar}(E_n - E_m)t\right]dt = V_{mn}\frac{\exp\left[\frac{i}{\hbar}(E_n - E_m)T\right] - 1}{E_m - E_n}. \qquad (6-78)$$

在时间间隔T内的跃迁几率便是

$$P(n \to m) = |\lambda_{mn}^{(1)}|^2 = |V_{mn}|^2\left[4\sin^2\frac{(E_n - E_m)T}{2\hbar}\right](E_n - E_m)^{-2}. \qquad (6-79)$$

我们看到，至少对于长时间间隔T来说，这个几率是能量差$(E_n - E_m)$的迅速振荡函数。若E_n和E_m相差相当大，即若$|V_{mn}| \ll |E_m - E_n|$，则它很小。这意思是，用非常弱的常微扰把初态能量改变为相差相当大的终态能量的几率是很小的。有人会问：怎么可能期望用一个小扰动V_{mn}来使能量改变这么大$(E_m - E_n)$呢？回答是，我们必须让V在$t = 0$时刻突然开始起作用，于是，根据测不准原理，这种时间的确

定性可能导致能量有一个大的不确定性[参看(5-19)式及有关讨论].

问题 6-20 设 V 是缓慢地"开"和"关". 例如,令 $V(x,t)=V(x)f(t)$,式中 $f(t)$ 是光滑的,如图 6-12 所示.

$$
f(t)=\begin{cases}\frac{1}{2}\exp(\gamma t) & \text{当 } t<0,\\ 1-\frac{1}{2}\exp(-\gamma t) & \text{当 } 0<t<\frac{T}{2},\\ 1-\frac{1}{2}\exp[-\gamma(T-t)] & \text{当 } \frac{T}{2}<t<T,\\ \frac{1}{2}\exp[-\gamma(t-T)] & \text{当 } t>T.\end{cases} \tag{6-80}
$$

设函数 $f(t)$ 上升的时间 $1/\gamma \ll T$,而且 $\gamma \ll (E_m-E_n)$. 证明: 式(6-79)给出的几率缩小了一个因子 $\{\gamma^2/[\gamma^2+(E_m-E_n)^2]\}^2$. 在 $f(t)$ 的这个定义中,其对时间的二次导数仍有不连续点. 更光滑的函数会带来进一步的缩小.

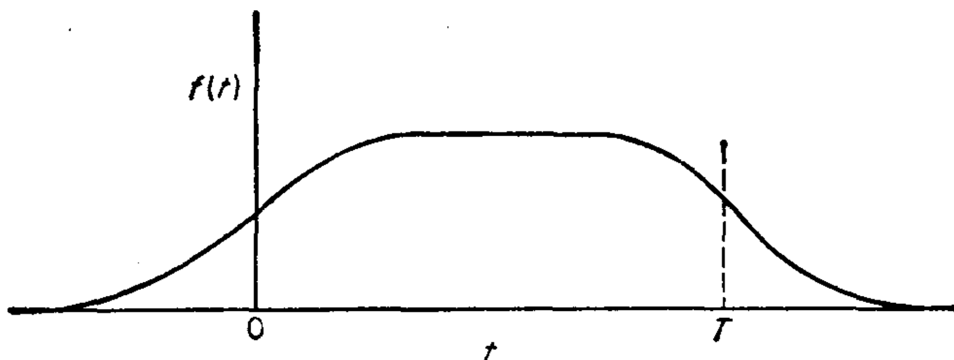


图 6-12 使系统从 m 到 n 跃迁的势缓慢地"开""关",其随时间变化的因子表示在图上. 当这个时间因子变得更光滑(例如,不连续点出现在更高次导数中)时,跃迁几率变得更小

若 E_m 和 E_n 精确地是同一能量,则我们发现,$P(n\to m)=|V_{mn}|^2T^2/\hbar^2$. 它正比于时间的平方而增长. 这意味着,在此情况下,单位时间内的跃迁几率的概念没有意义.仅当 T 短到 $V_{mn}T\ll\hbar$ 时,这个公式才成立. 结果是,如果只考虑两个

具有精确相同微扰能量的状态，那么发现系统在第一态中的几率按 $\cos^2(|V_{mn}|T/\hbar)$ 变化；系统在第二态中的几率按 $\sin^2(|V_{mn}|T/\hbar)$ 变化，而我们的公式只是其第一级近似.

问题 6-21 考虑一个特殊情况，除在两个能级 1 和 2 之间外，微扰势 V 的矩阵元均为零，而且还假设这两个能级是退化的，即设 $E_1 = E_2$. 令 $V_{12} = V_{21} = v$; V_{11}, V_{22} 和所有其他 V_{mn} 均等于零. 证明

$$\lambda_{11} = 1 - \frac{v^2T^2}{2\hbar^2} + \frac{v^4T^4}{24\hbar^4} - \cdots = \cos\frac{vT}{\hbar}, \tag{6-81}$$

$$\lambda_{12} = -i\frac{vT}{\hbar} + i\frac{v^3T^3}{6\hbar^3} - \cdots = -i\sin\frac{vT}{\hbar}. \tag{6-82}$$

问题 6-22 在问题 6-21 中，我们有 $V_{12} = V_{21}$，因此，V_{12} 是实数. 证明：即使 V_{12} 是复数，物理结果仍相同（令 $v = |V_n|$）.

这样，系统在两个状态之间来回摇摆. 由这个结果可以得到进一步的结论. 设微扰作用持续一个极长时间，于是 $V_{mn}T/\hbar \gg 1$. 若在任意时刻 T（它并不那么确定）研究这系统，则它处于第一或第二个状态的平均几率相等. 即一个不确定的小微扰在有相同能量的两个态之间持续作用一段很长时间，会使这两个态有相等的几率. 当我们在第十章中讨论统计力学理论时，这一点是有用的.

很重要的情况是，其中允许的终态能量 E_m 的值不是分开和分立的，而是连续的，或至少是非常紧靠着分布. 我们设 $\rho(E)dE$ 是在能量 E 到 $E+dE$ 的区域中的能级数或状态数. 于是我们就可以求出跃迁到此连续区域中某态的几率. 首先我们看到，跃迁到任何 $E_n - E_m$ 很大态的可能性很小. 最可能的是，终态能量是某个几乎与原来能量 E_n 相同的能量（误差在 $\pm V_{mn}$ 之间）. 进入任何态的总机会是

$$\sum_{m=1}^{\infty} P(n \to m) = \sum_{m=1}^{\infty} |V_{mn}|^2$$

$$\cdot \frac{4\sin^2[(E_m - E_n)T/2\hbar]}{(E_m - E_n)^2}$$

$$\simeq \int^{E_m} |V_{mn}|^2 \frac{4\sin^2[(E_m - E_n)T/2\hbar]}{(E_m - E_n)^2}$$

$$\cdot \rho(E_m) dE_n. \qquad (6\text{-}83)$$

当 $E_m \simeq E_n$ 时，量 $\{4\sin^2[(E_m - E_n)T/2\hbar]\}/(E_m - E_n)^2$ 非常大，这时它达到极大值 $T^2/\hbar^2$，而当 E_m 与 E_n 之差相当大(相对于 $\hbar/T$)时，它就非常小，如图 6-13 所示. 因此，对 E_m 作积分时，贡献几乎全部来自位于 E_n 的邻域的 E_m.

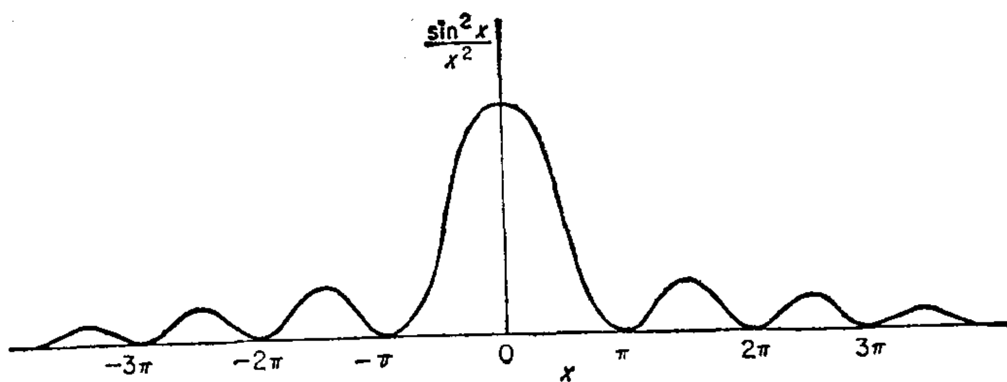


图 6-13 在此图中，用变量 x 代替了能量差 $E_m - E_n$. 当这两个能量近似相等时（x 非常小），函数 $(\sin^2 x)/x^2$ 达到其极大值. 对大的差值，函数变得很小. 因此，在涉及这个函数的表达式中，最重要的贡献来自中心区域，即两个能量几乎相等的区域

若 V_{mn} 变化并不快，则可以用一个典型值来代替它，而且若 $\rho(E_m)$ 同样变化不快，则用下式代替式 (6-83) 中的积分是一个好的近似:

$$4|V_{mn}|^2 \rho(E_n) \int^{E_m} \frac{\sin^2[(E_m - E_n)T/2\hbar}{(E_m - E_n)^2} dE_m. \quad (6\text{-}84)$$

因为 $\int_{-\infty}^{\infty} [(\sin^2 x)/x^2] dx = \pi$，式(6-84)中的积分值为 $\pi T/2\hbar$，

所以我们得到了跃迁到连续区域中某态的几率:

$$P(n \to m) = 2\pi |V_{mn}|^2 \frac{\rho(E_n)T}{\hbar}, \qquad (6\text{-}85)$$

并且终态能量与初态能量相同.

由这些结果,我们可以把单位时间跃迁几率写成

$$\frac{dP(n \to m)}{dt} = \frac{2\pi}{\hbar}|M_{n\to m}|^2\rho(E), \qquad (6\text{-}86)$$

其中 $M_{n\to m}$ 称为跃迁矩阵元;而 $\rho(E)$ 是终态能级密度.在我们的情况, $M_{n\to m}$ 是 V_{mn}. 如果用 λ_{mn} 的高阶展开项,那么它会更复杂. 写出这个表达式的另一方法是,从态 n 到某特定态 m 的单位时间的跃迁几率是

$$\frac{dP(n \to m)}{dt} = \frac{2\pi\delta(E_n - E_m)|M_{n\to m}|^2}{\hbar}. \qquad (6\text{-}87)$$

于是,当对一组状态 m 求和时, 只剩下 $E_m = E_n$ 的那些态. 因为 $\sum_m \to \int dE_m\rho(E_m)$, 所以我们便得到式(6-86)一样的结果

我们可以用一个例子来说明式(6-86),以前我们曾由不同的观点讨论过这个例子,即电子在势中的散射(参看节 6-4).设一个本是自由的电子与中心势 $V(\mathbf{r})$ 相互作用,我们希望讨论把这个粒子从具有确定动量的初态散射到具有新方向的另一确定动量的终态的过程.设初始状态 n 是动量为 $\mathbf{p}_1$ 的平面波,于是波函数 ϕ_n 是 $\exp(i\mathbf{p}_1\cdot\mathbf{r}/\hbar)$(它是这样归一化的,使 ϕ_n 的模方遍及单位体积的积分是 1). 同样,设终态是动量为 $\mathbf{p}_2$ 的平面波,于是波函数 ϕ_m 是 $\exp(i\mathbf{p}_2\cdot\mathbf{r}/\hbar)$. 矩阵元 V_{mn} 是

$$V_{mn} = \int \exp\left[-\frac{i}{\hbar}(\mathbf{p}_2\cdot\mathbf{r})\right] V(\mathbf{r})$$

$$\cdot \exp\left[\frac{i}{\hbar}(\mathbf{p}_1 \cdot \mathbf{r})\right] d^3\mathbf{r} = v(\mathbf{q}), \qquad (6\text{-}88)$$

式中 $\mathbf{q} = \mathbf{p}_2 - \mathbf{p}_1$. 散射过程中能量守恒，所以 $p_2^2/2m = p_1^2/2m$. 这意味着动量 $\mathbf{p}_1$ 和 $\mathbf{p}_2$ 的大小相同. 我们令它们等于 p, 即 $|\mathbf{p}_2| = |\mathbf{p}_1| = p$. 按照通常写微分动量元的惯例，其动量在动量空间的体积元 $d^3\mathbf{p}_2$ 中的状态数是 $d^3\mathbf{p}_2/(2\pi\hbar)^3 = p^2 dp d\Omega/(2\pi\hbar)^3$, 式中 $d\Omega$ 是包含动量 $\mathbf{p}_2$ 的立体角元. 能量区域的元 dE 与动量空间的元有联系，其关系为

$$dE = d\,\frac{p^2}{2m} = \frac{p dp}{m}. \qquad (6\text{-}89)$$

于是粒子飞入立体角 $d\Omega$ 内的动量状态的密度是

$$d\rho(E) = \frac{1}{dE}\frac{d^3\mathbf{p}_2}{(2\pi\hbar)^3} = \frac{mpd\Omega}{(2\pi\hbar)^3} = \rho(E)d\Omega. \qquad (6\text{-}90)$$

把这些关系代入式(6-86)可见，每秒跃迁进入立体角元 $d\Omega$ 的几率由下式给出：

$$\frac{dP}{dt} = \left(\frac{1}{2\pi\hbar^2}\right)^2 mpd\Omega\,|v(\mathbf{q})|^2. \qquad (6\text{-}91)$$

我们把散射进入 $d\Omega$ 的等效靶面积或截面定为 $d\sigma$（参看节 6-4). 每秒打到这个面积的粒子数是截面乘以粒子的入射速度 $u_1 = p_1/m$. 这是由于我们以在单位体积内归一化了的波函数为出发点；或换句话说，在任何单位体积内发现一个粒子的相对几率是 1. 这样，

$$\frac{dP}{dt}d\Omega = u_1 d\sigma = \frac{p_1}{m}d\sigma. \qquad (6\text{-}92)$$

因此，我们得到了关于截面的结果

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left(\frac{m}{2\pi\hbar^2}\right)^2 |v(\mathbf{q})|^2, \qquad (6\text{-}93)$$

这恰是我们在式（6-44）中得到的结果。

问题 6-23 证明：即使波函数 ϕ_n 归一化为在某任意体积 V 内的几率为 1，结果也与上式相同。

问题 6-24 设势 V 是时间的周期函数。例如，设 $V(x, t) = V(x) \cdot [\exp(i\omega t)]$. 证明发生跃迁的几率是很小的，除非终态能量为下面两个值之一：(1) $E_f = E_i + \hbar\omega$（相应于吸收能量），(2) $E_f = E_i - \hbar\omega$（相应于放出能量）. 这意味着式（6-86）不变，不过态密度 $\rho(E)$ 必须在 E 的这些新值处计算．或者与式（6-87）类似，有

$$\frac{dP(n\to m)}{dt} = \frac{2\pi}{\hbar}|M_{n\to m}|^2 \cdot [\delta(E_m - E_n - \hbar\omega) + \delta(E_m - E_n + \hbar\omega)]. \qquad (6\text{-}94)$$

问题 6-25 已经说过，像力学方程一样，电动力学方程必须改变为以光电效应为基础的量子化形式．在光电效应中，能量为 $\hbar\omega$ 的电子在频率为 ω 的光影响下，偶然会从金属薄层中发射出来．如果物质服从量子定律，而光依然用连续波表示，这是可能的吗？由问题 6-24 的结果来看，关于放弃电动力学的经典描述的必要性，你可以提出什么论述？

问题 6-26 设有两个分立能级 E_1 和 E_2，其中任何一个都不处于连续区．设跃迁由 $V(x, t) = V(x)f(t)$ 形式的势所引起．证明跃迁几率是

$$P(1\to 2) = |V_{12}|^2|\phi(\omega_0)|^2, \qquad (6\text{-}95)$$

只要 $f(t)$ 可用其傅里叶变换

$$f(t) = \int_{-\infty}^{\infty}\phi(\omega)e^{i\omega t}\frac{d\omega}{2\pi} \qquad (6\text{-}96)$$

表示，并且 $\omega_0 = (E_2 - E_1)/\hbar$.

如果 $f(t)$ 是噪声理论常用的统计无规函数（称为过滤白噪声），那么 $\phi(\omega)$ 的值由逆变换

$$\phi(\omega) = \int_{-T}^{T} f(t)e^{-i\omega t}dt \qquad (6\text{-}97)$$

给出，它与对 t 的积分区域 T 有关．若 T 很大，则可证明

$|\phi(\omega_0)|^2$ 正比于 T. 由是我们得到每单位频率区域内跃迁几率正比于时间和在频率 ω_0 处的"强度"或"功率"(f 的每秒均方值). 因此,原子在连续谱的光中,其跃迁几率正比于(1)曝光时间;(2)在吸收频率 $(E_2-E_1)/\hbar$ 处的光强.

高阶项　　考虑微扰展开中的二阶项是有意义的. 在一些问题中,对于所感兴趣的特定态 m 和 n 有 $V_{mn}=0$, 这时二阶项特别重要. 设我们正好有这样问题, 再设还有另一些态 $k\neq m$,对它们, $V_{km}\neq 0$. 一阶项是零,并且只要 $n\neq m$,零阶项同样是零. 所以跃迁几率幅计算中的最低阶项是二阶项.

假设势 V 与 t 无关. 于是在跃迁矩阵元中, 二阶项是 $\lambda_{mn}^{(2)}$; 若 $T=t_2-t_1$, 则由式(6-74)有

$$
\begin{aligned}
&\exp\left[\frac{i}{\hbar}(E_m t_2-E_n t_1)\right]\lambda_{mn}^{(2)} \\
&\quad=-\frac{1}{\hbar^2}\sum_k V_{mk}V_{kn}\int_0^T dt_4\int_0^{t_4}dt_3 \\
&\qquad\cdot\exp\left[\frac{i}{\hbar}(E_m-E_k)t_4+\frac{i}{\hbar}(E_k-E_n)t_3\right] \\
&\quad=\frac{i}{\hbar}\sum_k V_{mk}V_{kn}\int_0^T\exp\left[\frac{i}{\hbar}(E_m-E_k)t_4\right] \\
&\qquad\cdot\left\{\exp\left[\frac{i}{\hbar}(E_k-E_n)t_4\right]-1\right\}\frac{dt_4}{E_k-E_n} \\
&\quad=\sum_k\frac{V_{mk}V_{kn}}{E_k-E_n}\left\{\frac{\exp\left[\frac{i}{\hbar}(E_m-E_n)T\right]-1}{E_m-E_n}\right. \\
&\qquad\left.-\frac{\exp\left[\frac{i}{\hbar}(E_m-E_k)T\right]-1}{E_m-E_k}\right\}.
\end{aligned}
\tag{6-98}
$$

这个结果最后一个因子中两项的第一部分与时间的关系，与我们在一阶结果中看到的相同。因此，若暂时不考虑其他部分，则我们看到，净结果还是造成了到 $E_m=E_n$ 态的跃迁，其几率正比于 T. 单位时间几率与式(6-86)有同样形式，只不过其中的 $M_{n\to m}$ 现在由下式给出:

$$M_{n\to m}=\sum_k \frac{V_{mk}V_{kn}}{E_k-E_n}. \tag{6-99}$$

若假设态处于连续区，则求和变成积分。在一阶跃迁是不可能的情况下，式(6-99)是正确的，不仅不可能跃迁到态 m，而且也不可能跃迁到任何与初态有同样能量的态 k. 在这些情况下，对于 $E_k=E_n$ 的态，有 $V_{kn}=0$. 于是式(6-98)中第二项决不会很大；因为它不可能大，除非 E_n-E_k 接近于零，而这时分子中的 V_{kn} 是零。所有效应来自第一项，并且式(6-99)是正确的。进而，式(6-98)中对 k 的求和在 $E_k=E_m$ 的极点处并没有含糊不清之处；其原因是在 E_k 与 E_m 的值相同处，分子为零。

另一方面，在某些情况下，可能有这样的情况，即可能有到另外某个连续态的一阶跃迁(例如，一原子核可能以多种方式衰变)。在这种情况下，式(6-99)中的求和是没有意义的；因为我们必须确定在接近极点处如何办。正是式(6-98)中被忽略的第二项在这儿解决了问题，并表明 $M_{n\to m}$ 的正确表达式(为了普遍些，这里也包括了一阶项)为

$$M_{n\to m}=V_{mn}+\sum_k \frac{V_{mk}V_{kn}}{E_k-E_n-i\varepsilon}, \tag{6-100}$$

在 $\varepsilon\to 0$ 的极限。我们将分析它是怎样产生的。

首先可以注意，在 T 很大时，不可能得到大的(即正比于 T 的)跃迁几率，除非 E_n 和 E_m 几乎相等(相差大约在 $\hbar/T$ 之内)。对式(6-98)中的第一项这点是明显的。对于第二项，仅

当 $E_k \approx E_m$ 才可能出现大的几率幅；不过当 E_m 不太靠近 E_n 而 E_k 接近 E_m 时，前面的因子是 E_k 的光滑函数．对于靠近 $E_k = E_m$ 的小区域，近似地取它为一常数，我们看到，第二项可以近似地表示为某常数乘以 $\{\exp[(i/\hbar)\varepsilon T]-1\}(d\varepsilon/\varepsilon)$，式中 $\varepsilon=(E_m-E_k)$ 为对一个小区域(比如由 $-\delta$ 到 $+\delta$) 积分．而

$$\int_{-\delta}^{\delta}\left[\exp\left(\frac{i}{\hbar}\varepsilon T\right)-1\right]\frac{d\varepsilon}{\varepsilon}$$

$$=\int_{-\delta T/\hbar}^{\delta T/\hbar}[\exp(iy)-1]\frac{dy}{y}$$

$$=\int_{-\delta T/\hbar}^{\delta T/\hbar}\left(\frac{\cos y-1}{y}+\frac{i\sin y}{y}\right)dy. \tag{6-101}$$

第一个积分是奇函数的积分，因而为零．当 $T\to\infty$ (因此 $\delta T/\hbar\to\infty$)时，第二项趋近于有限的极限：$2i\int_0^{\infty}\sin y(dy/y)=2\pi i$．所以没有大的跃迁几率．仅在 E_n 和 E_m 基本相等时才可能出现大的效应，因为这时，来自 $(E_k-E_n)^{-1}$ 和 $(E_m-E_k)^{-1}$ 两个极点的双重重合使得第二项很重要．所以假定 E_m 和 E_n 几乎相等，继续我们的分析．

式(6-98) 中对 k 的和可以分成两个区域，办法是选择一个非常小的能量 Δ，然后把它分成 $|E_k-E_n|\geqslant\Delta$ 的 A 部分和 $|E_k-E_n|<\Delta$ 的 B 部分．选择 Δ 足够小，使得当 E_k 在 E_n 周围变化不超过 2Δ 时，因子 $V_{mk}V_{kn}$ 没有明显变化．这是某有限能量，并且我们将取 T 很长，使得 $\hbar/T\ll\Delta$，这意味着 $|E_n-E_m|\ll\Delta$．

首先对于 A 部分有 $|E_k-E_m|\geqslant\Delta$．于是第二项不可能变大，因为其极点已避开．仅第一项有贡献：

$$a\,\frac{e^{ix}-1}{x}\,\frac{T}{\hbar}, \tag{6-102}$$

其中 $x=(E_m-E_n)T/\hbar$; $a=\sum_k^{(A)} V_{mk}V_{kn}/(E_k-E_n)$. 这个和遍及除了 $E_m\pm\Delta$ 之间的区域之外的所有 E_k. 此和几乎与Δ无关,并且当$\Delta\to 0$时,它就是主值积分的定义. 即当$\Delta\to 0$时,我们可以写

$$a=V_{mn}+\sum_k V_{mk}V_{kn}\text{P.P.}\frac{1}{E_k-E_n}, \quad (6\text{-}103)$$

其中 P. P. 是主值部分的意思,我们已经恢复了一阶项,从而考虑到了它并不为零的情况.

对于区域 B,取 $V_{mk}V_{kn}$ 为常数,此常数为 $E_k=E_m$ 时 $V_{mk}V_{kn}$ 的值. 即我们用

$$\left[\sum_k V_{mk}V_{kn}\delta(E_k-E_m)\right] \cdot\int_{E_m-\Delta}^{E_m+\Delta}F(E_k)dE_k \quad (6\text{-}104)$$

代替 $\sum_k^{(B)} V_{mk}V_{kn}F(E_k)$. 把式(6-104)写为$bI$,式中

$$b=\sum_k V_{mk}V_{kn}\delta(E_k-E_m) \quad (6\text{-}105)$$

而

$$I=\int_{E_m-\Delta}^{E_m+\Delta}\frac{dE_k}{E_k-E_n}\left\{\frac{e^{\frac{i}{\hbar}(E_m-E_n)T}-1}{E_m-E_n}-\frac{e^{\frac{i}{\hbar}(E_m-E_k)T}-1}{E_m-E_k}\right\}. \quad (6\text{-}106)$$

现在令 $(E_m-E_n)(T/\hbar)=x$, $(E_k-E_n)(T/\hbar)=y$, 于是有 $(E_m-E_n)(T/\hbar)=x-y$, 得到

$$I=\frac{T}{\hbar}\int_{-\Delta T/\hbar}^{\Delta T/\hbar}\frac{dy}{y}\left(\frac{e^{ix}-1}{x}-\frac{e^{i(x-y)}-1}{x-y}\right). \quad (6\text{-}107)$$

这个积分最容易用围道积分求值，把 y 想象为一个复变量并改变围道. 我们不取从 $-\Delta T/\hbar$ 到 $\Delta T/\hbar$ 的直线上的积分，而取实轴下面半径为 $\Delta T/\hbar$ 的半圆. 因为 $\Delta T/\hbar$ 非常大，所以第二项贡献可以忽略；又因在此围道上，$\int_{-\Delta T/\hbar}^{\Delta T/\hbar} dy/y = i\pi$，所以得到 $I = i\pi(T/\hbar)[\exp(ix) - 1]/x$. 把 A，B 部分放到一起，得到几率幅为

$$(a + i\pi b)\frac{(e^{ix} - 1)T}{x\hbar}. \qquad (6\text{-}108)$$

这给出 (6-86) 形式的跃迁几率，其中

$$M_{n\to m} = a + i\pi b = V_{mn} + \sum_k V_{mk}V_{kn} \cdot \left[\text{P.P.}\frac{1}{E_k - E_n} + i\pi(E_k - E_m)\right]. \qquad (6\text{-}109)$$

在 $\varepsilon \to 0$ 的极限情况下，后一个方括号可以写为 $(E_k - E_m - i\varepsilon)^{-1}$. 在式 (6-100) 中我们已经这样写了.

由式 (6-100) 我们知道，虽然从 n 到 m 不可能有任何直接的跃迁，但却有可能通过所谓"虚态"发生跃迁. 亦即可以设想系统从 n 到 k，再从 k 到 m. 间接跃迁过程的几率幅由式 (6-99) 给出. 注意，说"它实际地经过了任何一个中间态 k" 是不对的，而应当说，按典型的量子力学方式，通过许多不同的中间态 k 都有一定的几率幅，并且各个贡献相互干涉.

中间态的能量与初、末态的能量都不相同. 这并不违反能量守恒定律，因为虚态并不能持久地占据. 它们对求和贡献的强度与能量差成反比.

关于这些中间态任何情况都不是绝对的. 它们来自把 V 看成是系统 H 的微扰，来自用 H 的态表示 $H + V$ 的真实态的方式. 如果关于什么是"未微扰"问题，什么是"微扰项"作另一种分类，那么在描述过程中就会出现不同的公式和中间态.

当势与时间有关(如周期性变化)时会产生许多有意义的效应. 其中多数已经在微波实验中观察到了,其中微扰$V(x, t)$是随时间周期变化的弱电场或弱磁场.

问题 6-27 推导随时间周期变化势的微扰展开,直到二阶项.

有时, 跃迁不可能发生, 除非使用两个或更多个中间虚态. 分析这种跃迁需要计算三阶或更高阶的微扰展开项.

问题 6-28 证明: 当直接跃迁和经过一个中间态的跃迁都不可能,而需要使用两个中间态时,跃迁就由下述矩阵元决定:

$$M_{n\to m}=\sum_k\sum_l\frac{V_{mk}V_{kl}V_{ln}}{(E_m-E_k)(E_m-E_l)}. \tag{6-110}$$

这相应于微扰展开式中的三阶项.

问题 6-29 设有$V(x, t)$和$U(x, t)$两种微扰作用,例如,交流电场和直流电场组合或者电场和磁场组合. 再设某特定跃迁当V或U单独存在时不会发生,只有当两者一起存在时才会发生. 在V和U两者都是时间常数这一特别假设下,证明: 决定跃迁元的矩阵元由

$$M_{m\to n}=\sum_k\frac{V_{mk}U_{kn}+U_{mk}V_{kn}}{E_m-E_k} \tag{6-111}$$

给出. 再进一步设两个势都随时间周期变化, 但是有不同频率ω_1和ω_2. 试求矩阵元.

计算状态能量的改变　在计算跃迁几率幅的过程中,我们只考虑了$n\neq m$的那些状态. 现在我们把注意力转移到$m=n$的项. 考虑微扰展开式中的零阶项和一阶项,则有

$$\lambda_{mn}=1-\frac{i}{\hbar}\int_0^T V_{mm}(t)dt. \tag{6-112}$$

若V不随时间变化,则上式为$1-(i/\hbar)V_{mm}T$. 这个结果的含义是什么呢? 我们可以期望, 在原来的哈密顿量中引进另一个势V的结果是使系统所有状态的能量都稍微改变. 可以

把状态 m 的新能量写为 $E_m + \Delta E_m$. 描述这个状态的波函数的时间有关部分是 $\exp[(-i/\hbar)(E_m + \Delta E_m)t]$, 而不是以前的函数 $\exp(-i/\hbar)E_m t$.

在微扰势起作用的一段时间 T 内，有关的位相差带来了因子 $\exp[(-i/\hbar)\Delta E_m T]$. 展开这个因子直到时间的一阶项,给出 $1-(i/\hbar)\Delta E_m T$. 由是可见，微扰 V 在状态 m 中引起的一阶能量移位计算值为

$$\Delta E_m = V_{mm}. \tag{6-113}$$

如果系统是退化的，即如果开始有许多状态具有精确相等的能量,则上述对一阶能量移位的推导是不能令人满意的. 结果是,在这种情况下,V 的二阶项的效应同样很大.

加上微扰展开的二阶项,跃迁元为

$$\exp\left(-\frac{i}{\hbar}E_m T\right)\lambda_{mm} = 1 - \frac{i}{\hbar}V_{mm}T - \frac{1}{\hbar^2}\sum_k \int_0^T\int_0^{t_4}\exp\left[-\frac{i}{\hbar}(E_k - E_m)(t_4 - t_3)\right] \cdot dt_3 dt_4 V_{mk}V_{km}. \tag{6-114}$$

现在假设没有退化. 先考虑级数二阶项中 $k=m$ 的项. 对这个特定项的积分恰是 $T^2/2$. 对于 $k\neq m$ 项的积分同样容易完成,其结果是

$$\exp\left(-\frac{i}{\hbar}E_m T\right)\lambda_{mm} = 1 - \frac{i}{\hbar}V_{mm}T - \frac{1}{2\hbar^2}V_{mm}^2T^2 - \sum_{k\neq m}\frac{i|V_{km}|^2}{(E_m - E_k)\hbar} \cdot \left\{T - \frac{1-\exp\left[-\frac{i}{\hbar}(E_k - E_m)T\right]}{\frac{i}{\hbar}(E_k - E_m)}\right\}. \tag{6-115}$$

这个式子右边前三项表示 $\exp(-iV_{mm}T/\hbar)$ 的展开式(到二阶)．求和项中第一个(即正比于 T 的那一项)可以解释为二阶能量改变．即增加的能量并不恰好是 V_{mm}，还包括高阶修正．写出能量修正，直到微扰能的二阶项，我们得到

$$\Delta E_m = V_{mm} - \sum_{k \neq m} \frac{V_{mk}V_{km}}{E_m - E_k}. \tag{6-116}$$

这个式子给出非退化状态能级移位(近似到二阶)的正确表达式．这个结果用传统方法远为容易获得，即找出

$$(H + V)\phi = E\phi \tag{6-117}$$

的解．进而，基于式(6-117)的传统方法，允许对退化态进行较简单的处理．然而，我们在这里的目的是给出使用跃迁几率幅的例子，而不是给出一个计算能级移位的最简单的公式．

实际上，有一些涉及能量增加量的更复杂问题，对于这些问题，应用跃迁几率幅方法最简单．在这种应用中，正如上面我们所尽力表明的那样，方法是找出某一级数中正比于 T, T^2 等等的各项．然后，只要我们记得，留在初态的几率幅正比于 $\exp(-i\Delta ET/\hbar)$，而上述级数展开式等价于这个指数的级数展开式，这样，就可以写出 ΔE 的正确表达式了．

我们还没有讨论式(6-115)中最后一项．若状态 E_k 位于连续区，则我们还必须确定式(6-116)求和项中分母的特点．如果取它的主值，就象我们分析 $n \neq m$ 的二阶问题时那样，那么可以证明，这个附加项产生一个正比于 T 的效应，并导致对式(6-116)一个附加修正

$$\Delta' E_m = -i\pi \sum_k \delta(E_m - E_k) V_{mk} V_{km}. \tag{6-118}$$

但是它不可能表示对能量的进一步修正，因为它是纯虚量，而能量必须是实的．让我们用 $-i\gamma/2$ 表示它(其中 1/2 是为了以后方便)并写出

$$\Delta E_m - \frac{i\gamma}{2} = V_{mm} - \sum_k \frac{|V_{mk}|^2}{E_m - E_k - i\varepsilon}. \quad (6\text{-}119)$$

这意味着处于态 m 的跃迁几率幅 λ_{mm} 经过一个长时间后正比于

$$\exp\left[-i\left(\Delta E_m - \frac{i\gamma}{2}\right)T\right]$$

$$= \exp[-i(\Delta E_m)T]\exp\left(-\frac{\gamma T}{2}\right).$$

第一个因子是能级移位．第二个因子容易解释：时间 T 之后，处于态 m 中的几率是 $|\lambda_{mm}|^2 = \exp(-\gamma T)$．它随时间而下降，因为在每一瞬间，都有从态 m 跃迁到某个其他态的几率．即如果一切情况是一致的，则 γ 必然是从态 m 跃迁到同样能量连续区中任何态的每秒总几率．由式(6-118)，γ 变成

$$\gamma = \sum_k 2\pi\delta(E_m - E_k)|V_{mk}|^2. \quad (6\text{-}120)$$

于是我们看到，每秒总几率恰是式(6-87)对所有可能的终态求和，直到所要求的 V 的阶．

γ 的倒数称为这个状态的平均寿命．严格地说，具有有限寿命的态没有确定能量；根据海森伯关系，能量的不确定量是 $\hbar/$ 寿命，即 γ．

若寻找两个能级（每一个都有衰变率 γ）的能量差的共振实验，则共振峰并不尖锐，但有确定的形状．共振峰的中心确定能量差，而共振峰的宽度给出每个能级的 γ 的和．

第七章 跃 迁 元

在前一章中，我们阐述了在量子力学系统中对状态改变作微扰处理的概念. 我们研究了这种方法在未微扰哈密顿量与时间无关的系统中的应用. 本章将继续阐述微扰概念，并把这种处理方法推广到未微扰哈密顿量可能随时间变化的系统. 我们将引入更为普遍的一类记号，并尽可能更加广泛深入地理解量子力学系统中状态发生改变的方式. 所引入的记号适用于本章第一节定义的一类函数.这类函数称为*跃迁元*.

本章分成四部分. 第一部分(为节 7-1) 借助于前一章微扰理论的例子来定义跃迁几率幅和跃迁元. 第二部分（节 7-2 到节 7-4)给出跃迁元之间的一些有意义的普遍关系. 第三部分 (即节 7-5)表明: 用路径积分定义的跃迁元与用更通常的量子力学算符记号定义的量子力学跃迁的处理方法之间的关系. 最后一部分(节 7-6 和节 7-7) 把前几节研究的结果应用于两个有意思的量子力学问题.

7-1 跃迁元的定义

一个量子力学系统随时间的变化可以描述如下. 在初始时刻 t_1，状态用波函数 $\psi(x_1, t_1)$ 描述. 在后一时刻 t_2，原来这个态变为态 $\psi(x_2, t_2)$.

在这后一时刻，我们提出一个问题: 发现系统处于特定态 $\chi(x_2, t_2)$ 的几率是多少? 根据第五章阐述的一般原则可知,发现系统处于这个特定状态的几率正比于

$$\int \chi^*(x_2, t_2)\psi(x_2, t_2)dx_2$$

所定义的几率幅的平方。

由第三章还知道，借助于描述系统在时刻 t_1 和时刻 t_2 之间传播的传播子 K，函数 ϕ 可以用原波函数表示. 这样，要决定在某特定状态发现系统的几率，我们可以从原波函数 ϕ 入手，再用传播子 $K(2, 1)$ 连接这一时间间隙.

得到的几率幅称为**跃迁几率幅**，其模方给出所求的几率，我们将其写成下述记号:

$$\langle \chi | 1 | \phi \rangle = \iint \chi^*(x_2) K(2, 1) \phi(x_1) dx_2 dx_1. \quad (7-1)$$

我们希望对跃迁现象进行更为基本的描述，并且再次引进作用量 S 来描述系统在两个时间点之间的性质. 这样，我们把跃迁几率幅写为

$$\langle \chi | 1 | \phi \rangle_S = \iiint_{x_1}^{x_2} \chi^*(x_0) e^{iS/\hbar} \phi(x_1) \mathscr{D}x(t)\, dx_1 dx_2. \quad (7-2)$$

其中我们已给跃迁几率幅附加标记 S，表示计算的积分包括作用量，这就使符号更明确一点. 路径积分遍及由 x_1 到 x_2 的全部路径，这个路径积分结果乘上两个波函数，再在两个积分限内对空间变量积分.

在进一步讨论之前，我们要更完整地定义记号，以概括更普遍的情况. 我们引入泛函 $F[x(t)]$ 而暂时不描述它的物理性质. 用这个泛函我们定义**跃迁元**为

$$\langle \chi | F | \phi \rangle_S = \iiint \chi^*(x_2) F[x(t)] e^{iS/\hbar} \phi(x_1) \mathscr{D}x(t)\, dx_1 dx_2. \quad (7-3)$$

其中 F 是 $x(t)$ 的任何泛函，只要该泛函不涉及 $x(t)$ 在端点 x_1 或 x_2 以及端点之外的值. 在 $F=1$ 的特殊情况，式(7-3)中的积分定义一个跃迁几率幅.

在直观物理的水平上是难以理解跃迁元的. 有一个理解它的途径涉及经典类比. 想象一个小粒子作布朗运动, 在初始时刻 $t=t_1$, 粒子位于 x_1. 我们希望决定在 $t=t_2$ 时刻粒子到达点 x_2 的几率. 对于量子力学粒子,我们刚说从某个初态开始达到某个终态. 这样, 布朗粒子的点 x_1 类似于式(7-2)中的初态波函数 $\psi(x_1)$, 而点 x_2 类似于 $\chi(x_2)$. 此外, 量子力学问题的解要求对初态和终态的变量 x_1 和 x_2 积分,而在相应的经典问题中不需要这一步.

我们要考虑粒子运动的所有可能路径来求解这个经典问题. 用一个函数来给每一个路径加权, 这个函数确定粒子实际沿着这个路径的几率, 然后对所有这些路径的加权贡献积分. 这个权重函数类似于出现在式(7-2)积分中的项

$$\exp(iS/\hbar).$$

在这个问题中,最终位置不再是单个的点, 而是从 x_2 到 x_2+dx 的一个小区域. 恰当地归一化之后, 结果应是分布函数 $P(x_2)$, 它给出了到达 x_2 附近(即 x_2+dx_2 的区域)的相对几率. 这个函数类似于式(7-2)中的 ψ 和 χ 是位置的 δ 函数时的跃迁几率幅.

现在我们希望知道更多的关于运动的情况, 而不只单单是到达 x_2 的相对几率. 例如,可以希望找到粒子在某特定时刻(比如开始后一秒)所经受的加速度. 不过现在需要对加速度加权平均, 即每个可能路径的加速度都按照定义该路径几率的权重函数加权. 这样的加权平均类似于式(7-3)的跃迁元. 有关的性质,例如在某时刻 t 的加速度,替代了式(7-3)积分中的函数 $F[x(t)]$. 用与式(7-3)很相似的路径积分可解这个经典问题.

在本章的其余部分,我们将应用这种类似,并且我们会偶而把跃迁元叫做“加权平均”. 然而必须记住, 量子力学中的

权重函数是复函数．因此，结果就不再是普通意义下的平均．

在这个经典类似中所描述的解布朗运动问题的路径积分方法实际上是非常有用的方法．我们将在第十二章中详细阐述它．现在我们借助于第六章中阐述的微扰论进一步来讲清跃迁元的概念．

微扰　设描述系统变化的作用量可以分成两部分，即 $S=S_0+\sigma$．再假设，第一部分 S_0 导致简单的路径积分，余下部分 σ 足够小，以致我们可以用微扰方法．把式(7-2)中的指数写为

$$\exp\left(i\frac{S}{\hbar}\right)=\exp\left(i\frac{S_0}{\hbar}\right)\exp\left(i\frac{\sigma}{\hbar}\right). \tag{7-4}$$

应用式(7-3)，式(7-2)的跃迁元变成

$$\langle\chi|1|\psi\rangle_{S_0+\sigma}=\langle\chi|e^{i\sigma/\hbar}|\psi\rangle_{S_0}. \tag{7-5}$$

可以展开指数函数，给出

$$\langle\chi|1|\psi\rangle_{S_0+\sigma}=\langle\chi|1|\psi\rangle_{S_0}+\frac{i}{\hbar}\langle\chi|\sigma|\psi\rangle_{S_0}-\frac{1}{2\hbar^2}\langle\chi|\sigma^2|\psi\rangle_{S_0}+\cdots. \tag{7-6}$$

这个展开式是式(6-3)的推广，并且形成微扰论的基础．在多数量子力学问题中出现的跃迁元可由这个展开式得到．

假设微扰作用量 σ 由微扰势产生，即

$$\sigma=\int V[x(t),t]dt, \tag{7-7}$$

则由跃迁元给出的一阶微扰是

$$\langle\chi|\sigma|\psi\rangle_{S_0}=\int\langle\chi|V[x(t),t]|\psi\rangle_{S_0}dt. \tag{7-8}$$

为求其值，需要计算积分

$$\langle \chi | V[x(t), t] | \psi \rangle_{S_0} = \iiint_{x_1}^{x_2} \chi^*(x_2) e^{iS_0/\hbar} V$$

$$\cdot [x(t), t] \psi(x_1) dx_1 dx_2 \mathscr{D} x(t). \tag{7-9}$$

算这个积分的第一步与从式(6-8)到(6-11)过程中描述的对微扰播子 $K^{(1)}$ 的做法一样. 对两个端点 x_1 与 x_2 进行积分，再对中间点[在式(6-10)中用点 c 表示]进行积分，就得到这个路径积分

$$\langle \chi | V[x(t), t] | \psi \rangle_{S_0} = \int \chi^*(x_2) K_0(2, 3) V(3) K_0$$

$$\cdot (3, 1) \psi(x_1) dx_1 dx_2 dx_3 \tag{7-10}$$

现在我们已经得到一个表达式，它把前面引入的三个概念结合到一起了. 首先，已经使用了式(3-42)中所定义的波函数的传播规则. 其次，已经使用了式(5-31)中定义的几率幅函数，它给出已知系统开始在一个态、以后又在另一个态发现它的几率幅. 最后，为描述系统在时间中传播的传播子，已经使用了式(6-11)中给出的一阶微扰论. 综合这些概念给出了式(7-10)中的跃迁元. 这个元的模方是系统由态 ψ 出发，在很小的势 $V(x, t)$ 作用下，经过一段时间后，在态 χ 中发现它的几率(只要 $V=0$ 时不可能达到态 χ，即只要 $\langle \chi | 1 | \psi \rangle = 0$).

可以使用式(3-42)来缩短我们的记号；方法与前面缩短式(6-23)的记号成式(6-25)中的形式的方法一致. 定义函数 $\psi(x_3, t_3)$ 为

$$\psi(3) = \int K_0(3, 1) \psi(x_1) dx_1, \tag{7-11}$$

它是在没有微扰作用情况下，由初始波函数得到的 t_3 时刻的波函数. 用类似的方式定义

$$\chi^*(x_3, t_3) = \int \chi^*(x_2)K_0(2, 3)dx_2, \tag{7-12}$$

它是在没有微扰作用情况下,导致 t_2 时刻波函数为 $\chi(x_2)$ 的 t_3 时刻波函数的复数共轭. [参看式(4-38)及有关的讨论,包括问题 4-7.]

用这些新的波函数,微扰展开式中的一阶项可以简化为

$$\langle \chi \left| \int V[x(t), t]dt \right| \psi \rangle_{S_0}$$

$$= \iint \chi^*(3)V(3)\psi(3)dx_3dt_3. \tag{7-13}$$

我们在这儿看到,写成这个形式的跃迁几率幅是节 6-5 引入的跃迁几率幅 λ_{mn} 的推广. 如果式(7-13)右边的波函数是本征函数,那么所得到的跃迁几率幅与式(6-70)定义的 $\lambda_{mn}^{(1)}$ 一样.

这样,求泛函 $F[x(t)]$ 的跃迁元的值,或者说,求这个泛函的时间积分均不存在任何困难,它只与 x 在特定时刻 t 的值有关[也就是说,它是 $x(t)$ 的普通函数]. 也容易求出包括两个不同时刻 x 值泛函的跃迁元. 例如,在二阶微扰项中便出现这种情况. 它可以写为

$$\frac{1}{2\hbar^2}\langle \chi|\sigma^2|\psi\rangle_{S_0}$$

$$= \frac{1}{2\hbar^2}\iint \langle \chi|V[x(t), t]V[x(s), s]|\psi\rangle dt\, ds. \tag{7-14}$$

上式中被积函数本身也是一个跃迁元,可写为

$$\langle \chi|V[x(t), t]V[x(s), s]|\psi\rangle$$

$$= \iint \chi^*(4)V(4)K_0(4, 3)V(3)\psi(3)dx_3dx_4, \tag{7-15}$$

其中已做代换 $t_3 = s$ 和 $t_4 = t$ (当 $s < t$), 以及 $t_3 = t$ 和 $t_4 = s$ (当 $s > t$).

这样,微扰展开式中的二阶项变成

$$\frac{1}{2\hbar^2}\left\langle \chi \left| \iint V[x(t),t]dt \int V[x(s),s]ds \right| \psi \right\rangle$$

$$= \iint \chi^*(4)V(4)K_0(4,3)\psi(3)dx_3dt_3dx_4dt_4. \tag{7-16}$$

可以看出,这就是式(6-74)所定义跃迁几率幅的推广. 包括三个或更多函数的表达式也容易写出.

式(7-4)也相应于更一般的一类微扰论. 例如,考虑粒子与振子相互作用的情形.完成对描写振子的坐标积分以后,所得的作用量可以写成 $S_0+\sigma$, 式中(参看节 3-10)

$$\sigma = \frac{1}{m\omega\sin\omega T}\int_{t_1}^{t_2}\int_{t_1}^{t} g[x(t),t]g[x(s),s] \cdot \sin\omega(t_2-t)\sin\omega(s-t_1)ds\,dt, \tag{7-17}$$

其中 $g[x(t),t]$ 表示粒子与振子相互作用的特征,而 $T=t_2-t_1$.

当然,我们已经指出,很难实际计算包括如此复杂作用量的路径积分;但是如果可以预期复杂项 σ 的影响是很小的,则可以用式(7-4)中的微扰展开式,稍加努力就能获得有用的结果. 为了举例说明,我们找出这个展开式中的阶项(即一阶玻恩近似).用 σ 的式(7-17),必然要计算项 $(i/\hbar)\langle\chi|\sigma|\psi\rangle_{S_0}$. 这项可以写为

$$\frac{i}{\hbar}\langle\chi|\sigma|\psi\rangle_{S_0} = \frac{i}{\hbar\omega m\sin\omega T} \cdot \int_{t_1}^{t_2}\int_{t_1}^{t}\langle\chi|g[x(t),t]g[x(s),s]|\psi\rangle_{S_0} \cdot \sin\omega(t_2-t)\sin\omega(s-t_1)ds\,dt, \tag{7-18}$$

于是问题的困难部分化为寻找

$$\langle\chi|g[x(t),t]g[x(s),s]|\psi\rangle_{S_0}.$$

但是我们已经在式(7-15)中做过这个问题,只不过要把

V换成 g. 因此,有

$$\langle \chi | g[x(t), t] g[x(s), s] | \phi \rangle_{S_0}$$

$$= \iint \chi^*(4) g[x(t_4), t_4] K_0(4, 3) \cdot g[x(t_3), t_3] \phi(3) dx_3 dx_4. \qquad (7-19)$$

这个表达式可以代入式(7-18),以便获得一阶玻恩近似的最后结果 $(i/\hbar)\langle \chi | \sigma | \phi \rangle_{S_0}$.

在以后各章中,跃迁元将出现得更加频繁. 在每个例子中都可以用这儿所演示的直接方式计算它. 因此,本章后面各节的内容,真正对以后工作重要的并不多. 然而,我们还是把这些内容包括在本书中,这有两个理由. 第一,有可能获得跃迁元之间的非常普遍的关系. 这个关系可用作量子力学定义的另一可能的出发点. 第二,因为许多人已经熟悉了更通常的量子力学算符记号,所以有从更习惯的表示到本书所使用的表示之间变换的若干例证[例如(7-3)形式的表达式]是有益处的.

由于有适用的变换规则,由路径积分方法阐述的后几章内容也可以用更熟悉的符号化概念去理解.

本章其余部分所讨论的关系与描述系统的初态或终态的波函数形式无关. 这些关系还可用于定义跃迁元的积分. 因此,我们将简写记号,即删去任何与波函数有关的特殊标记. 这样,跃迁元将写做 $\langle F \rangle_S$, 而不写成 $\langle \chi | F | \phi \rangle_S$.

7-2 泛函导数

我们着手发展能导出跃迁元之间的一个重要关系的数学工作. 这个关系可用一个数学概念——泛函导数——得出更简洁的表达式. 因为有些读者可能并不熟悉泛函,所以我们在这一节描述它.

对我们可以选择的每一个函数 $x(t)$，泛函 $F[x(t)]$给出一个数．我们可以问:如果在自变函数 $x(t)$ 中做一个很小的改变,则这个数变化多大呢? 即对于一个小 $\eta(t)$，$F[x(t)+\eta(t)]-F[x(t)]$有多大?近似到 η 一阶的效应（设其存在等等)是 η 的某一线性表示,比如说$\int K(s)\eta(s)ds$．于是称 $K(s)$ 为 F 相对于函数 $x(t)$ 变化在 s 处的泛函导数，可写为 $\delta F/\delta x(s)$．即近似到一阶，有

$$F[x+\eta]=F[x]+\int\frac{\delta F}{\delta x(s)}\eta(s)ds+\cdots. \quad (7\text{-}20)$$

$\delta F/\delta x(s)$ 当然与函数 $x(t)$ 有关,它也与 s 的值有关．所以它是 $x(t)$ 的泛函,也是时间 s 的函数．

可以用另一个方法来考察它．设把时间分成小间隔为 ε 的许多步,时间的值为 t_i ($t_{i+1}=\varepsilon+t_i$)．现在可以用在每一个时刻 t_i 函数 $x(t)$ 所取的值 x_i 来近似描述它．这样，泛函 $F[x(t)]$ 是与所有 x_i 有关的一个数；即它变成了变数 x_i 的普通函数:

$$F[x(t)]\to F(\cdots,x_i,x_{i+1},\cdots). \quad (7\text{-}21)$$

现在可以考虑它相对于这些变数之一 x_i 的导数 $\partial F/\partial x_i$．泛函导数恰是此分式除以 ε 再取 $t_i=s$，即

$$\frac{\delta F}{\delta x(s)}\to\frac{1}{\varepsilon}\frac{\partial F}{\partial x_i}. \quad (7\text{-}22)$$

这点可以由下面看到． 如果改变路径从 $x(t)$ 到 $x(t)+\eta(t)$，则把所有的 x_i 变到了 $x_i+\eta_i$ [式中 $\eta_i=\eta(t_i)$]，因此,按偏微商的一般规则,函数 $F(\cdots,x_i,x_{i+1},\cdots)$ 中的一阶改变为

$$F(\cdots,x_i+\eta_i,x_{i+1}+\eta_{i+1},\cdots)-F(\cdots,x_i,x_{i+1},\cdots)=\sum_i\frac{\partial F}{\partial x_i}\eta_i. \quad (7\text{-}23)$$

现在如果令 $(1/\varepsilon)(\partial F/\partial x_i)=K_i$，那么上述求和是

$$\sum_i K_i \eta_i \varepsilon_i,$$

取极限变成$\int K(t)\eta(t)\,dt$. 所以当 $\varepsilon \to 0$ 时，这个极限存在，则它等于 $\delta F/\delta x(s)$.

人们还可以使用微分概念. 恰如我们可以写

$$df=\sum_i \frac{\partial f}{\partial x_i}dx_i,$$

我们也可以写下任何泛函数的一阶变分

$$\delta F=\int \frac{\delta F}{\delta x(s)}\delta x(s)ds, \tag{7-24}$$

其中 $\delta x(s)$ 是路径在 $x(s)$ 处的微分变化.

问题 7-1 如果 $S=\int_{t_1}^{t_2}L(\dot{x},x,t)dt$，证明，对于任何在 t_1 到 t_2 的区域中的 s，有

$$\frac{\delta S}{\delta x(s)}=-\frac{d}{ds}\left(\frac{\partial L}{\partial \dot{x}}\right)+\frac{\partial L}{\partial x}, \tag{7-25}$$

其中偏导数取 $t=s$ 处的值.

问题 7-2 如果 $F[x]=x(\tau)$，证明:

$$\frac{\delta F}{\delta x(s)}=\delta(\tau-s). \tag{7-26}$$

问题 7-3 证明 $F=\exp\left[1/2\int\cdots\int j(\mathbf{r}_1,t_1)\,j(\mathbf{r}_2,t_2)\,R\,(\mathbf{r}_1-\mathbf{r}_2,t_1-t_2)d^3\mathbf{r}_1d^3\mathbf{r}_2dt_1dt_2\right]$ 的泛函导数由下式给出:

$$\frac{\delta F}{\delta j(\mathbf{r},s)}=\left[-\int R(\mathbf{r}-\mathbf{r}',s-t')j(\mathbf{r}',t')d\mathbf{r}'dt'\right]F. \tag{7-27}$$

注意: 函数 $j(\mathbf{r},t)$ 是四个变量 (x,y,z,t) 的函数. 这样，像式(7-14)中所使用的单个坐标 s 必须换成坐标组 (x,y,z,t)，才能明确规定泛函导数所要取值的点.

阐明 $\delta F/\delta x(s)$ 跃迁元的公式，可以得到我们在前节开头叙述到的泛函之间的普遍关系．用下述方式最容易做到这点．考虑

$$\langle F\rangle_S=\int F[x(t)]\exp\left\{\frac{i}{\hbar}S[x(t)]\right\}\mathscr{D}x(t). \tag{7-28}$$

现在在所有积分路径中把变量 $x(t)$ 换成 $x(t)+\eta(t)$．对于固定的 $\eta(t)$，$\mathscr{D}[x(t)+\eta(t)]=\mathscr{D}x(t)$ [因为 $d(x_i+\eta_i)=dx_i$]．但是积分不会因变数代换而改变．所以

$$\begin{aligned}\langle F\rangle_S=&\int F[x(t)+\eta(t)]\\&\cdot\exp\left\{\frac{i}{\hbar}S[x(t)+\eta(t)]\right\}\mathscr{D}x(t)\\=&\int F[x(t)]\exp\left\{\frac{i}{\hbar}S[x(t)]\right\}\mathscr{D}x(t)\\&+\int\left[\int\frac{\delta F}{\delta x(s)}\eta(s)ds\right]\exp\left\{\frac{i}{\hbar}S[x(t)]\right\}\mathscr{D}x\\&+\frac{i}{\hbar}\int F[x(t)]\left[\int\frac{\delta S}{\delta x(s)}\eta(s)\delta s\right]\\&\cdot\exp\left\{\frac{i}{\hbar}S[x(t)]\mathscr{D}x(t)+\cdots,\right.\end{aligned} \tag{7-29}$$

展开指数只显示到一阶项，零阶项精确地就是 $\langle F\rangle_S$，因此，剩下的项必须全部等于零．特别是，对任何 $\eta(s)$，一阶项必须为零，于是得到关系式

$$\left\langle\frac{\delta F}{\delta x(s)}\right\rangle_S=-\frac{i}{\hbar}\left\langle F\frac{\delta S}{\delta x(s)}\right\rangle_S. \tag{7-30}$$

这个普遍关系有许多重要的推论．

用 (7-30) 式作为出发点来定义量子力学的定律是可能的．可以反过来推导出(比如说) (7-6) 式．如果要求做某种量子力学的推广，那么可以假设这种推广包括在 $\exp(iS/\hbar)$

项中的作用量 S 里，或者也许由像式（7-30）那样的形式出发，再用微分记号引进修正. J. 许温格（J. Schwinger）曾研究过由式（7-30）建立起来的量子力学公式体系.

我们可以看到（7-30）关系式如何可由另一种方式产生，办法是想像把时间分成小间隔 ε，用相应于 t_i 的点 x_i 的函数代替泛函. 然后考虑路径积分

$$\int \frac{\partial F}{\partial x_k} \exp\left\{\frac{i}{\hbar} S[x(t)]\right\} \mathscr{D}x(t), \tag{7-31}$$

其中 t_k 是某个(非任何端点)中间时间. 路径积分就是对所有点 x_i 的积分. 于是用部分积分得

$$\int \frac{\partial F}{\partial x_k} \exp\left\{\frac{i}{\hbar} S[x(t)]\right\} \mathscr{D}x(t)$$
$$= -\frac{i}{\hbar}\int F \frac{\partial S}{\partial x_k} \exp\left\{\frac{i}{\hbar}S[x(t)]\right\} \mathscr{D}x(t), \tag{7-32}$$

其中已经去掉了积出的部分.

问题 7-4 讨论为什么积出的部分消失了.

结果是

$$\left\langle\frac{\partial F}{\partial x_k}\right\rangle_S = -\frac{i}{\hbar}\left\langle F \frac{\partial S}{\partial x_k}\right\rangle_S, \tag{7-33}$$

它与式（7-30）具有相同的内容.

最好把这个关系式写成微分形式

$$\langle \delta F\rangle_S = -\frac{i}{\hbar}\langle F\delta S\rangle_S, \tag{7-34}$$

因为这时不需要标出 F 和 S 所依赖的特定变量.

问题 7-5 有人争论说：因为式（7-33）只适用于直角坐标，式（7-34）可能引起误解. 要求论证这一问题，例如研究应用球坐标的相应关系所得的结果，即找出 $\langle \partial F/\partial r_k\rangle_S$.

7-3 某些特殊泛函的跃迁元

关系式(7-34)有许多重要含义;其中有些含义将在本节中研究. 我们取一维粒子在势 $V[x(t)]$ 中运动这种特定情形.

设粒子路径上的作用量由下式给出:

$$S=\int_{t_1}^{t_2}\left\{\frac{m\dot{x}^2}{2}-V[x(t)]\right\}dt. \tag{7-35}$$

在每个路径加上小的变化 $\delta x(t)$, 结果(到一阶)是

$$\delta S=-\int_{t_1}^{t_2}[m\ddot{x}+V'(x)]\delta x(t)\,dt. \tag{7-36}$$

使用式(7-34), 有

$$\langle\delta F\rangle_S=-\frac{i}{\hbar}\left\langle F\int_{t_1}^{t_2}[m\ddot{x}+V'(x)]\delta x(t)\,dt\right\rangle. \tag{7-37}$$

换个办法, 我们也可以回到阐述式(7-33)时使用过的观点. 即想像把时间分成长为 ε 的许多小段. 在此情况下, 作用量 S 可以写为

$$S=\sum_{i=1}^{N-1}\left[m\frac{(x_{i+1}-x_i)^2}{2\varepsilon}-V(x_i)\varepsilon\right]. \tag{7-38}$$

若选择特定时刻 t_k, 和以前一样, 令 x_k 是相应的路径位置, 则

$$\frac{\partial S}{\partial x_k}=m\left(\frac{x_{k+1}-x_k}{\varepsilon}-\frac{x_k-x_{k-1}}{\varepsilon}\right)+V'(x_k)\varepsilon. \tag{7-39}$$

应用式(7-33), 得

$$\left\langle\frac{\partial F}{\partial x_k}\right\rangle_S=-\frac{i\varepsilon}{\hbar}\left\langle F\left[m\left(\frac{x_{k+1}-2x_k+x_{k-1}}{\varepsilon^2}\right)+V'(x_k)\right]\right\rangle. \tag{7-40}$$

在上式中，分母中包含 ε^2 的因子实际上是在时刻 t_k 的加速度 $\ddot{x}$. 因此，式(7-40)是式(7-37)的一个特例. 具体讲，它相应于式(7-37)中对所有 $t \neq t_k$, $\delta x(t)$ 是零的情况. 若令 $\delta x(t)$ 等于 $\varepsilon \cdot \delta x_k \cdot \delta(t-t_k)$, 则得式(7-40). 实际上，因为式(7-40)对所有 k 成立，所以它完全等价于更详细的式(7-37).

若在式(7-37)中选一个特定函数 $F=1$, 则 $\delta F=0$, 并且有

$$-\frac{i}{\hbar}\left\langle\int[m\ddot{x}+V'(x)]\delta x(t)\delta t\right\rangle=0 \qquad (7\text{-}41)$$

因为这个结果必须对任意选择的 $\delta x(t)$ 成立，所以在所有时间必须有

$$\langle m\ddot{x}\rangle=-\langle V'(x)\rangle. \qquad (7\text{-}42)$$

它是量子力学中与经典的牛顿定律类似的定律. 应用节 7-1 中描述过的跃迁元的经典类似，这个结果表示：质量乘以在任何时刻的“平均”加速度然后取加权平均值，就等于同一时刻的力(势的负梯度)的加权平均值，其中“平均”是对带有权重 $\exp(iS/\hbar)$ 的全部路径平均.

作为另一个例子，设 F 是除 x_k 以外所有位置变量的某任意非零泛函，则式(7-40)的左边是零，并且得(因为 $\partial F/\partial x_k=0$)

$$\left\langle F(x_1, x_2, \cdots, x_{k-1}, x_{k+1}, \cdots, x_N)\cdot\left[m\frac{x_{k+1}-2x_k+x_{k-1}}{\varepsilon^2}+V'(x_k)\right]\right\rangle=0. \qquad (7\text{-}43)$$

这个等式表示，$m\ddot{x}+V'(x)$ 对所有路径平均的跃迁元在时刻 t_k 等于零，即使这些路径以任意泛函为权，只要这个泛函与有关时刻 t_k 的路径位置无关.

然而，设这个泛函与有关时刻的路径位置有关，特别是假设这个泛函 F 就是 x_k，则应用式(7-40)，有

$$\langle 1\rangle = \frac{i\varepsilon}{\hbar}\left\langle m x_k \frac{x_{k+1}-2x_k-x_{k-1}}{\varepsilon^2}+x_k V'(x_k)\right\rangle$$

$$= \frac{i}{\hbar}\left\langle m x_k\left(\frac{x_{k+1}-x_k}{\varepsilon}-\frac{x_k-x_{k-1}}{\varepsilon}\right)\right.$$

$$\left.+\varepsilon x_k V'(x_k)\right\rangle. \tag{7-44}$$

若设势 V 是光滑函数，取 $\varepsilon\to 0$ 时的极限时发现，与其余项相比，可以略去 $\varepsilon x_k V'(x_k)$. 结果得

$$\left\langle m\frac{x_{k+1}-x_k}{\varepsilon}x_k\right\rangle-\left\langle x_k m\frac{x_k-x_{k-1}}{\varepsilon}\right\rangle=\frac{\hbar}{i}\langle 1\rangle. \tag{7-45}$$

上面这个等式包含位置变量 x 和动量变量 $m\dot{x}$ 的乘积. 在第一项中，动量光是作为与时间 $t_k+\varepsilon/2$ 相应的线性平均而求值的，而位置取 t_k 时的值. 在第二项中，位置还是取 t_k 时的值，但是动量相应于时刻 $t_k-\varepsilon/2$. 这个等式表明，位置和动量乘积的跃迁元取决于这两个量在时间上的顺序.

其后，当我们变换到更常用的算符记号时，我们将看到，相应于式(7-42)的算符运动方程和式(7-45)的算符对易规律都可以从同一基本关系式(7-34)推出.

我们可以从式(7-45)推导进一步的结果，它使我们更清楚地了解量子力学中路径是很重要的这一特征思想. 考虑下面两项:

$$\left\langle x_k m\frac{x_k-x_{k-1}}{\varepsilon}\right\rangle \tag{7-46}$$

和

$$\left\langle x_{k+1} m\frac{x_{k+1}-x_k}{\varepsilon}\right\rangle. \tag{7-47}$$

这两项互相之差仅是 ε 阶的项，因为它们是在相差 ε 的两个

时刻计算的同一个量. 这样,我们有理由可以用式(7-47)替换式(7-45)中第二项. 其结果是

$$\left\langle m\frac{x_{k+1}-x_k}{\varepsilon}(x_k-x_{k+1})\right\rangle=\frac{\hbar}{i}\langle 1\rangle. \tag{7-48}$$

换个方式,可以把它写为

$$\left\langle\left(\frac{x_{k+1}-x_k}{\varepsilon}\right)^2\right\rangle=-\frac{\hbar}{im\varepsilon}\langle 1\rangle. \tag{7-49}$$

这个等式表明,速度平方的跃迁元的量级是 $1/\varepsilon$, 因此,当 ε 趋向于零时,它变成无穷大. 这个结果意味着,对于量子力学粒子来说,重要的路径不是那些处处有确定斜率(速度)的,而是那些在非常细小的范围内都十分无规的路径, 如图 7-1 中草图所示. 事实上,这些无规性相应于不存在"平均"平方速度,这里谈到的"平均"中已经使用了经典类似.

若对一个短时间间隔 Δt, 定义平均速度为(比如说) $[x(t+\Delta t)-x(t)]/\Delta t$,则其"平均"平方值是 $-\hbar/(im\Delta t)$. 即对一个短时间间隔的速度"平均"平方值是有限的, 但当间隔变得越来越短时,它变得越来越大.

这表明,量子力学路径是非常无规的. 然而,尽管对于短时间间隔,速度的"平均"值非常高,这些无规性在一段相当长的时间内还是被平均掉, 从而产生了一个相当的漂移(或"平均"速度).

问题 7-6 对在三维空间 (x, y, z) 中运动的粒子,证明

$$\begin{aligned}\langle(x_{k+1}-x_k)^2\rangle&=\langle(y_{k+1}-y_k)^2\rangle\\&=\langle(z_{k+1}-z_k)^2\rangle=-\frac{\hbar\varepsilon}{im},\end{aligned} \tag{7-50}$$

$$\begin{aligned}\langle(x_{k+1}-x_k)(y_{k+1}-y_k)\rangle&=\langle(x_{k+1}-x_k)(z_{k+1}-z_k)\rangle\\&=\langle(y_{k+1}-y_k)(z_{k+1}-z_k)\rangle=0.\end{aligned} \tag{7-51}$$

把动能的跃迁元简单地写为

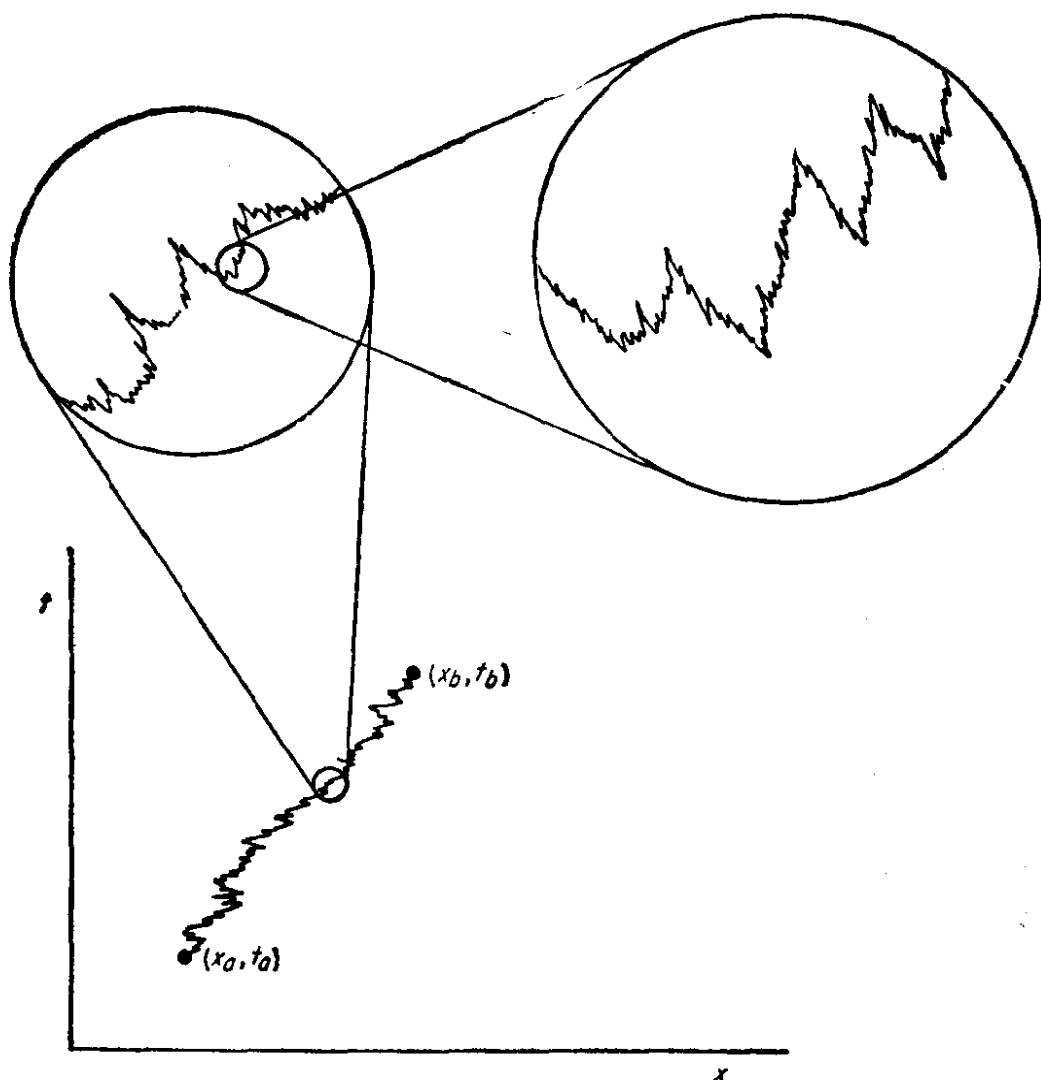


图 7-1 量子力学粒子的典型路径在小范围内是高度无规的，如草图中所示．因此，尽管平均速度是确定的，均方速度却在任何点都不存在．换句话说，路径是不可微的

$$\frac{1}{2}\left\langle m\left(\frac{x_{k+1}-x_k}{\varepsilon}\right)^2\right\rangle \tag{7-52}$$

是不行的，因为当 ε 趋向零时，这个量会变成无限大．如何找到动能适当的表达式呢？我们可以做一个有启发意义的猜测：只有那些可能在某种物理微扰问题中出现的泛函 F 才是重要的．我们如何用微扰方法得到动能？如果粒子的质量在

某个短时间间隔 Δt 内被因子 $1+\eta$ （η 很小)扰动，则作用量就被 $\eta\Delta t(m/2)\dot{x}^2$ 扰动，这个量正比于动能. 我们会问：如果在短时间内 m 变到 $m(1+\eta)$，那么一阶微扰 $\langle\sigma\rangle_{S_0}$ 会有什么形式？

为了简单起见，可以把短时间就取做定义时间间隔时使用过的步长 ε，于是一阶项除以 $\varepsilon\eta$ 便是动能. 式 (7-38) 的 S 中的微扰（只要 $i=k$ 项中的 m 换成 $m+\eta m$）显然是 $\varepsilon\eta(m/2)(x_{k+1}-x_k)^2/\varepsilon^2$. 但当 m 改变时，在路径积分中引起的变化不只是它本身. 每个 m 的归一化因子 A 正比于 $m^{1/2}$ 变化，于是由此带来了 $(1+1/2\eta)$ 因子. 所以当 m 是如此变化时，路径积分的整个一阶变化除以 $\eta\varepsilon$ 后成为

$$\frac{i}{\hbar}\left\langle\frac{m}{2}\frac{(x_{k+1}-x_k)^2}{\varepsilon^2}+\frac{\hbar}{2i\varepsilon}\right\rangle, \tag{7-53}$$

这是令人满意的 $i/\hbar$ 乘以动能的形式.

应用式(7-49)，有人可能预期上式为零；但是当 $\varepsilon\to0$ 时，式(7-49)趋向于量级 $1/\varepsilon$. 事实上，当 ε 趋向零时，式(7-53)中的量是有限的. 通过展开平方项可以重写这个表达式. 在式 (7-40) 中令 F 是 $x_{k+1}-x_k$. 如果保留 ε 的最低阶项，结果是

$$\left\langle\frac{m}{2}\left(\frac{x_{k+1}-x_k}{\varepsilon}\right)\left(\frac{x_k-x_{k-1}}{\varepsilon}\right)\right\rangle$$
$$=\left\langle\frac{m}{2}\left(\frac{x_{k+1}-x_k}{\varepsilon}\right)^2\right\rangle+\frac{\hbar}{2i\varepsilon}\langle1\rangle. \tag{7-54}$$

于是我们可以定义式 (7-54) 左边为动能的跃迁元.

由这个结果可见，要得到令人满意的包括速度幂的跃迁元，最容易的方式是把这些幂用速度的乘积代替，其中每个因子取在稍为不同的时刻.

在一些较简单问题中，有时可以直接计算跃迁元，对于这

种问题，使用我们在节 7-2 推导的跃迁元之间的关系式也可以得到同样结果．这些关系式可以向我们提供关于跃迁元的可解微分方程．我们将给出几个范例，但容易看到，这个方法可以适用的例子必须很简单，以致直接计算实际上并不十分困难．

第一个例子，考虑一个自由粒子在整个时间间隔 T 内由 x_1 跑到 x_2 的情形，让我们找出在时刻 t 位置[即 $x(t)$] 的跃迁元．当然这是 t 的某一函数，并且显然有

$$\langle x(0)\rangle = x_1\langle 1\rangle,\ \langle x(T)\rangle = x_2\langle 1\rangle. \tag{7-55}$$

因为任何作用于此粒子的势在空间中是常数(即没有力作用)，所以按照式(7-42)位置跃迁元的二阶导数是零．这样，积分给出

$$\langle x(t)\rangle = \left[x_1 + \frac{t}{T}(x_2 - x_1)\right]\langle 1\rangle. \tag{7-56}$$

注意，方括号中的表达式恰是 $x(t)$ 沿经典路径的值 $\bar{x}(t)$．

问题 7-7 证明：对于任何二次型的作用量，有

$$\langle x(t)\rangle = \bar{x}(t)\langle 1\rangle. \tag{7-57}$$

作为一个不那么常见的例子，我们来计算同样自由粒子条件下的跃迁元 $\langle x(t)x(s)\rangle$．由于这是两个时间的函数，我们可以把它写为 $f(t,s)$．对 t 的二阶导数是

$$\frac{\partial^2 f(t,s)}{\partial t^2} = \langle \ddot{x}(t)x(s)\rangle. \tag{7-58}$$

把 $F = x(s)$ 代入式(7-40)就可以算出这个跃迁元．当 $s \neq t$ 时，按照导致式(7-42)的论述，结果是 $-(1/m)\langle V'[x(t)]\cdot x(s)\rangle$；当 $s = t$ 时，按照导致式(7-44)的论述发现，式(7-58)的跃迁元为 $1/\varepsilon$ 量级．在小 ε 极限内，我们有

$$m\frac{\partial^2 f}{\partial t^2} = \langle m\ddot{x}(t)x(s)\rangle$$

$$= \frac{\hbar}{i}\delta(t-s) - \langle V'[x(t)]x(s)\rangle. \qquad (7\text{-}59)$$

因为对于自由粒子，势与位置无关，所以式(7-59)右边第二项为零. 所得出的方程可以通过把有关区域分成两部分来解. 当 $t<s$ 时，

$$f = a(s)t + b(s), \qquad (7\text{-}60)$$

而当 $t>s$ 时，

$$f = A(s)t + B(s). \qquad (7\text{-}61)$$

这样，当 t 由稍小于 s 变到稍大于 s 时，函数 f 对 t 的一阶导数跳跃一个量 $A(s)-a(s)$，而按照式(7-59)，

$$A(s) - a(s) = \hbar/mi.$$

边界条件为

$$\langle x(0)x(s)\rangle = x_1\langle x(s)\rangle = x_1\bar{x}(s)\langle 1\rangle \qquad (7\text{-}62)$$

$$\langle x(T)x(s)\rangle = x_2\bar{x}(s)\langle 1\rangle.$$

这个条件给出信息还不足以确定全部四个函数 a、A、b、B、但是我们或者可以使用由 f 对 s 微商而获得的关系：

$$\frac{\partial^2 f}{\partial s^2} = \left(\frac{\hbar}{mi}\right)\delta(t-s), \qquad (7\text{-}63)$$

或者注意 $f(t,s)$ 必须是 t 和 s 的对称函数. 人们可以得出结论，a、A、b、B 必然都是 s 的线性函数. 现在边界条件就足以确定这些解了. 结果是

$$\langle x(t)x(s)\rangle = \begin{cases} \left[\bar{x}(t)\bar{x}(s) + \dfrac{\hbar}{miT}s(T-t)\right]\langle 1\rangle & \text{当 } s<t, \\ \left[\bar{x}(t)\bar{x}(s) + \dfrac{\hbar}{miT}t(T-s)\right]\langle 1\rangle & \text{当 } t<s. \end{cases}$$

(7-64)

通过检验就可以看出这个结果是正确的. 令式(7-59)和(7-63)右边等于零便可得到齐次方程组. 两个取不同时刻

经典路径的乘积是这组齐次方程的解，并满足必要的边界条件．式(7-64)的两个式子右边最后一项是非齐次方程(7-59)和(7-63)的特解，它在端点为零．

两个取不同时刻的位置的跃迁元不只包含两个相应的沿经典路径的位置的乘积．还有一个小的附加项，它的性质纯粹是量子力学的．这个附加项与量子力学运动图象相一致．尽管发现在两个固定端点之间运动的粒子平均沿着一条经典路径运动，但是它仍有一定几率沿所有其他可能的路径运动．在考虑两个不同时刻位置乘积的跃迁元时，必须记住上述事实．在计算这个跃迁元时，必须计及所有不同的路径中所有可能的位置，而考虑到这一点就带来了这个附加项．只有在指定的端点处才不存在其他可能性．

如果再一次使用来自经典类似的术语，那么我们可以更好地理解这个结果的意义．假设粒子的路径在某时刻 s 通过特别大的 x 值，那么在稍后时刻 t，x 的"平均"值不正好是原来的平均 $\bar{x}(t)$．这里会有与前面偏离大的有关系的项．所以乘积"平均"不再恰是"平均"值的乘积．

在这个和其他一些经典类似的应用中，我们记得，所说的"平均"是借助于权重函数 $\exp(iS/\hbar)$ 来定义的．这个权重函数不是正定的，事实上它是复的．这样，我们得到这种纯量子力学的结果像式(7-64)中那样，其中额外的关联项是纯虚的!

问题 7-8 当势不是常数而是对应于受迫谐振子时，找到 $x(t)x(s)=f(t,s)$ 的跃迁元．通过找到 f 的微分方程，并尝试下面的解来找比跃迁元：

$$\langle f(t,s)\rangle=[\bar{x}(t)\bar{x}(s)+g(t,s)]\langle 1\rangle. \tag{7-65}$$

寻找一个表明 g 与端点 x_1 和 x_2 无关，也与力函数[势的梯度 $\gamma(t)$]无关的 $g(t,s)$ 的方程．普遍地证明 $(T=t_2-t_1)$，

$$
g(t,s)=\begin{cases}\dfrac{\hbar\sin\omega s\sin\omega(T-t)}{mi\omega\sin\omega T} & \text{当 } s<t\\[2ex] \dfrac{\hbar\sin\omega t\sin\omega(T-s)}{mi\omega\sin\omega T} & \text{当 } t<s\end{cases}\tag{7-66}
$$

7-4 二次型作用量的一般结果

显然，如果作用量是二次型的，那么就容易确定许多泛函的跃迁元．这点启发我们，应该把我们的考虑扩展到稍微更普遍的一类泛函．所使用的技术与节 3-5 描述过的一样．例如，用二次型的作用量 S 容易计算 $\exp(i/\hbar)\int f(t)x(t)dt$ 的跃迁元，其中 $f(t)$ 是时间的任意函数．这个泛函的跃迁元可以写为

$$
\left\langle\exp\left[\frac{i}{\hbar}\int f(t)x(t)dt\right]\right\rangle
$$

$$
=\int_a^b\exp\left\{\frac{i}{\hbar}\left[S+\int(t)\,x\,(t)dt\right]\right\}\mathscr{D}x(t).\tag{7-67}
$$

如果原作用量 S 是高斯型的，则作用量 $S'=S+\int f(x)x(t)dt$ 也是高斯型的．于是用节 3-5 的方法就可以实现式(7-67)右边的路径积分．如果 S'_{Cl} 是作用量 S' 的极值，那么作为式(7-67)中路径积分的因子 $\exp(iS'_{\mathrm{Cl}}/\hbar)$ 可以提出来．剩下的因子是遍及路径 $y(t)$ 的路径积分，$y(t)$ 在允许的时间间隔内由零跑到零．(我们令 $x=\bar{x}+y$，其中 $\bar{x}$ 是对应于作用量极值的经典路径．)

遍及路径 y 的积分与函数 $f(t)$ 无关，因为这个函数在作用量 S' 中只与 $x(t)$ 的线性项相乘，我们看到[参看式(3-49)]，剩下的路径积分只包含 S' 的二次项部分，S' 的二次项部分并不比 S 的二次项部分多．这意味着，式(7-67)右边的路径积分可以化为一个指数函数乘以跃迁元 $\langle 1\rangle$．结果是

$$\left\langle \exp\left[\frac{i}{\hbar}\int f(t)x(t)dt\right]\right\rangle$$

$$=\left\{\exp\left[\frac{i}{\hbar}(S'_{\mathrm{Cl}}-S_{\mathrm{Cl}})\right]\right\}\langle 1\rangle. \qquad (7\text{-}68)$$

极值 S'_{Cl} 一经算出，只要令 $f(t)$ 恒等于零就可以由它得到极值 S_{Cl}. 式(3-68)中定义的受迫谐振子的作用量是这个作用量 S'_{Cl} 的特殊情况.

问题 7-9 应用上述结果证明，若谐振子作用量为

$$S=(m/2)\int \dot{x}^2dt-(m\omega^2/2)\int x^2dt,$$

则

$$\left\langle \exp\left[\frac{i}{\hbar}\int f(x)x(t)dt\right]\right\rangle=\langle 1\rangle\exp\left\{\left[\frac{i}{\hbar}\frac{m\omega}{2\sin\omega(t_2-t_1)}\right.\right.$$

$$\cdot\frac{2x_2}{m\omega}\int_{t}^{t_2}f(t)\sin\omega(t-t_1)dt$$

$$+\frac{2x_1}{m\omega}\int_{t_1}^{t_2}f(t)\sin\omega(t_2-t_1)dt$$

$$-\frac{2}{m^2\omega^2}\int_{t_1}^{t_2}\int_{t_1}^{t}f(t)f(s)\sin\omega(t_2-t)$$

$$\left.\left.\cdot\sin\omega(t-t_1)dsdt\right]\right\},$$

其中 x_1, x_2 为振子的始态、末态坐标.

从式(7-68)给出的跃迁元，我们可以用另一个方法得到 $x(t)$ 本身的跃迁元. 把式(7-68)两边相对 $f(t)$ 微商，得

$$\left\langle x(t)\exp\left[\frac{i}{\hbar}\int fx\,dt\right]\right\rangle=\frac{\hbar}{i}\frac{\delta}{\delta f(t)}$$

$$\cdot\left\{\exp\left[\frac{i}{\hbar}(S'_{\mathrm{Cl}}-S_{\mathrm{Cl}})\right]\right\}\langle 1\rangle$$

$$=\frac{\delta S'_{\mathrm{Cl}}}{\delta f(t)}\left\{\exp\left[\frac{i}{\hbar}(S'_{\mathrm{Cl}}-S_{\mathrm{Cl}})\right]\right\}\langle 1\rangle. \qquad (7\text{-}69)$$

因此，当 $f(t)\equiv 0$ 时，计算两边的值，得到

$$\langle x(t)\rangle=\langle 1\rangle\left.\frac{\delta S'_{\mathrm{Cl}}}{\delta f(t)}\right|_{f\equiv 0}. \tag{7-70}$$

继续这个过程，以便获得二阶导数

$$\begin{aligned}\langle x(t)x(s)\rangle&=\left(\frac{\hbar}{i}\right)^2\frac{\delta^2}{\delta f(t)\delta f(s)}\\&\cdot\exp\left[\frac{i}{\hbar}(S'_{\mathrm{Cl}}-S_{\mathrm{Cl}})\right]\Bigg|_{f\equiv 0}\langle 1\rangle\\&=\langle 1\rangle\left[\frac{\hbar}{i}\frac{\delta^2 S'_{\mathrm{Cl}}}{\delta f(t)\delta f(s)}+\frac{\delta S'_{\mathrm{Cl}}}{\delta f(t)}\frac{\delta S'_{\mathrm{Cl}}}{\delta f(s)}\right]\Bigg|_{f\equiv 0}.\end{aligned} \tag{7-71}$$

实际上，因为 S'_{Cl} 只有 f 的二次项[参看式(3-66)]，任何多个 x 因子的跃迁元都可以借助于 $\delta S'_{\mathrm{Cl}}/\delta f(t)$ 及与 f 无关的量 $\delta^2 S'_{\mathrm{Cl}}/\delta f(t)\delta f(s)$ 直接计算出来．这就解释了式(7-64)和(7-65)的形式，并允许写出三个 x 因子的跃迁元.

问题 7-10 证明：对于任何二次型泛函，若我们写下

$\langle x(t)\rangle=\bar{x}(t)\langle 1\rangle$ 和 $\langle x(t)x(s)\rangle=[\bar{x}(t)\bar{x}(s)+g(t,s)]\langle 1\rangle$，

则

$$\begin{aligned}\langle x(t)x(s)x(u)\rangle=[&\bar{x}(t)\bar{x}(s)\bar{x}(u)\\&+\bar{x}(t)g(s,u)+\bar{x}(s)g(t,u)+\bar{x}(u)g(t,s)]\langle 1\rangle.\end{aligned}$$

找出四个 x 乘积的跃迁元．[**提示**：因为 $S'_{\mathrm{Cl}}-S_{\mathrm{Cl}}$ 是 f 的二次型泛函，并且当 $f=0$ 时它等于零，所以它的数学形式必然为

$$S'_{\mathrm{Cl}}-S_{\mathrm{Cl}}=(1/2)\iint f(t)f(s)g(t,s)\,dt\,ds+\int\bar{x}(t)f(t)\,dt,$$

其中 g 和 $\bar{x}$ 是某种函数.]

7-5 跃迁元与算符记号

在这一节和下一节我们将看到，任何用传统的波函数和算符记号看待跃迁元．这将帮助那些熟悉表达式的算符形式的读者把路径积分计算的结果与他已经知道的另一些结果连

系起来。

如果 F 只是在单一时刻的 x 的函数，比如在 t_k 时刻的函数 $V(x_k)$，那么由式(7-10)可以知道如何去计算它的跃迁元。类似地，若 F 与 $x(t)$ 在两个不同时刻的值有关，则式(7-15)告诉我们该做什么。

让我们考虑下面情况：F 表示 t_k 时刻的动量，并应用把时间轴切成长为 ε 小段的近似方法。这样，

$$F=\frac{m}{\varepsilon}(x_{k+1}-x_k). \tag{7-72}$$

于是我们有

$$\begin{aligned}&\left\langle \chi\left|\frac{m}{\varepsilon}(x_{k+1}-x_k)\right|\psi\right\rangle_S\\&=\frac{m}{\varepsilon}(\langle\chi|x_{k+1}|\psi\rangle_S-\langle\chi|x_k|\psi\rangle_S).\end{aligned} \tag{7-73}$$

式(7-73)右边可以写做

$$\begin{aligned}&\frac{m}{\varepsilon}\left[\int\chi^*(x,t+\varepsilon)x\psi(x,t+\varepsilon)dx\right.\\&\left.-\int\chi^*(x,t)x\psi(x,t)\,dx\right].\end{aligned} \tag{7-74}$$

现在使用波动方程

$$\begin{aligned}\psi(x,t+\varepsilon)&=\psi(x,t)+\varepsilon\frac{\partial\psi}{\partial t}.\\&=\psi-\frac{i\varepsilon}{\hbar}H\psi,\end{aligned} \tag{7-75}$$

$$\begin{aligned}\chi^*(x,t+\varepsilon)&=\chi^*(x,t)+\varepsilon\frac{\partial\chi^*}{\partial t}\\&=\chi^*+\frac{i\varepsilon}{\hbar}(H\chi)^*,\end{aligned} \tag{7-76}$$

由问题4-3，如果 H 是属于 S 的哈密顿量，那么近似到 ε 的一阶，有

$$\int \chi^*(x,t+\varepsilon)x\psi(x,t+\varepsilon)dx = \int \chi^*(x,t)x\psi(x,t)dx$$
$$-\frac{i\varepsilon}{\hbar}\left\{\int \chi^*(x,t)x[H\psi(x,t)]dx\right.$$
$$\left.-\int [H^*\chi^*(x,t)]\ x\psi(x,t)dx\right\}. \tag{7-77}$$

根据式(4-30)，最后这个积分可以写为 $\int \chi^*(x,t)[Hx\psi(x,t)]dx$，或更直接地使用算符记号，有

$$\langle \chi|m\dot{x}|\psi\rangle = -\frac{im}{\hbar}\int \chi^*(xH - Hx)\psi\ dx. \tag{7-78}$$

这与下式相同:

$$-\frac{i}{\hbar}m\int \chi^*\frac{\hbar^2}{m}\frac{\partial\psi}{\partial x}dx = \int x^*\frac{\hbar}{i}\frac{\partial\psi}{\partial x}dx, \tag{7-79}$$

其中我们已经使用了问题 4-4 的结果. 算符 $(\hbar/i)(\partial/\partial x)$ 称为动量算符，或更明确地说，它是表示在 x 方向上的动量算符. 我们已经看到这个名称的理由. 构造 $m\dot{x}$ 的跃迁元等价于把算符 $(\hbar/i)(\partial/\partial x)$ 放在 χ^* 和 ψ 之间，就像构造 x 的跃迁元等价于把 x 放到 χ^* 和 ψ 之间一样. 若把系统变换到动量表象，也许可能更清楚地理解这些关系. 若

$$\chi(p) = \int_{-\infty}^{\infty} \chi(x)\exp\left(-\frac{i}{\hbar}px\right)dx,$$
$$\psi(p) = \int_{-\infty}^{\infty} \psi(x)\exp\left(-\frac{i}{\hbar}px\right)dx \tag{7-80}$$

是 χ 和 ψ 的动量表象，则可以证明:

$$\int_{-\infty}^{\infty} \chi^*(x)\frac{\hbar}{i}\frac{\partial\psi(x)}{\partial x}dx$$
$$= \int_{-\infty}^{\infty} \chi^*(p)p\psi(p)dp. \tag{7-81}$$

问题 7-11 证明这一点.

研究此关系的另一个方式如下．考虑下式给出的跃迁几率幅：

$$\langle \chi|1|\psi\rangle = \iint \chi^*(x_N, t_N)K(x_N, t_N; x_1, t_1) \cdot \psi(x_1, t_1)dx_1dx_N. \tag{7-82}$$

现在设整个 x_1 轴右移一个小量 Δ．把新轴称为 x_1'，有

$$x_1 = x_1' - \Delta. \tag{7-83}$$

使用这新变量 x_1' 而不用老变量 x_1，式(7-82)中的跃迁几率幅并不改变．它化为

$$\langle \chi|1|\psi\rangle = \int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty}\int_{x_i}^{x_N} \chi(x_N, t_N) \cdot \exp\left\{\left(\frac{i}{\hbar}\right)\sum_{k=2}^{N-1} S[x_{k+1}, t_{k+1}; x_k, t_k] + \left(\frac{i}{\hbar}\right)S[x_2, t_2; x_1' - \Delta, t]\right\} \cdot \psi(x_1' - \Delta, t)\mathscr{D}x(t)dx_1'dx_2, \tag{7-84}$$

其中传播子的路径积分已经用式(2-22)的方法写出显式了．

下面把 $S[x_2, t_2;\ x_1' - \Delta, t]$ 和 $\psi(x_1' - \Delta, t)$ 展开成泰勒级数，并只取到一阶项．特别是指数函数变成

$$\exp\left\{\sum_{k=2}^{N-1}\left(\frac{i}{\hbar}\right)S[x_{k+1}, t_{k+1}; x_k, t_k]\right\} \cdot \left\{1 - \left(\frac{i}{\hbar}\right)\Delta\frac{\partial}{\partial x_1'}S[x_2, t_2; x_1', t_1]\right\}. \tag{7-85}$$

因为 x_1' 是积分变量，所以我们可以在定义跃迁几率幅的积分中去掉撇标记．式(7-84)的形式现在变成

$$\langle \chi|1|\psi\rangle = \iint \chi^*(2)K(2, 1)\psi(1)dx_1dx_2 - \frac{i}{\hbar}\Delta\iint \chi^*(2)K(2, 1)$$

$$\cdot\left\{\psi_1 \frac{\partial}{\partial x_1} S[x_2, t_2; x_1, t_1]\right.$$

$$\left.+\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial x_1}\psi(x_1, t_1)\right\}dx_1dx_2, \tag{7-86}$$

其中我们保留了这样的记号：点 x_2 是沿路径 $x(t)$ 与点 x_1 仅隔一小段时间 ε 的点，而 $t_2 = t_1 + \varepsilon$。

式(7-86)右边第一项恒等于左边的跃迁几率幅．这意味着，剩下的项必须是零．但是剩下的这一项是两个跃迁元的组合．于是

$$\left\langle \chi \middle| -\frac{\partial}{\partial x_1} S[x_2, t_1+\varepsilon; x_1, t_1] \middle| \psi \right\rangle$$

$$=\left\langle \chi|1| \frac{\hbar}{i}\frac{\partial\psi(x_1, t_1)}{\partial x_1}\right\rangle. \tag{7-87}$$

用式(2-22)的约定，我们沿路径的每一个短元采用经典作用量．于是，在式(7-87)中出现的作用量 $S[2,1]$ 是初始路径元的经典作用量．它对 x_1 的负导数是 x_1 处动量的经典定义．所以我们可以写成

$$\langle x|p_1|\psi\rangle = \left\langle x|1|\frac{\hbar}{i}\frac{\partial\psi}{\partial x_1}\right\rangle. \tag{7-88}$$

这和式(7-78)和(7-79)中得到的结果一样．

有时碰到复杂的 S，它也许是由于局部地删除了相互作用部分而得出的，我们希望求出相应于 t 时刻的动量的泛函 $P(t)$．前一段的工作提出一个普遍的定义．只要对应于 t 以前的各时刻的全部坐标都移动 $-\Delta$，跃迁几率幅 $\langle\chi|1|\psi\rangle$ 中的一阶变化便是这个 Δ 乘以 $\langle\chi|p(t)|\psi\rangle$． 从这个原则出发，可以对任意复杂的 S 找出动量泛函．用类似方式，也可用时间变量的移动定义哈密顿量，即能量泛函，正如我们将在节 7-7 中要描述的那样．

问题 7-12 若 V 只是位置的任意函数，证明：

$$\left\langle \chi \left| \frac{dV}{dt} \right| \psi \right\rangle = \left\langle \chi \left| \frac{V(x_{k+1}) - V(x_k)}{\varepsilon} \right| \psi \right\rangle$$

$$= \frac{i}{\hbar}\int_{-\infty}^{\infty} \chi^*(HV - VH)\psi dx \tag{7-89}$$

考虑 V 也是时间函数的情形．证明：dV/dt 的跃迁元等价于算符 $(i/\hbar)\cdot(HV - VH) + \partial V/\partial t$ 的跃迁元．

问题 7-13 证明：

$$\langle \chi | m\ddot{x} | \psi \rangle = \frac{i}{\hbar}\int_{\infty}^{\infty} \chi^*(Hp - pH)\psi dx, \tag{7-90}$$

对于由算符或其他方式给出的任何量 A，论证 dA/dt 等价于 $\partial A/\partial t + (i/\hbar)(HA - AH)$.

下面我们考虑包括了两个量的表达式 F，这两个量是迅速相继求值的．例如

$$F = \frac{m(x_{k+1} - x_k)}{\varepsilon} x_k. \tag{7-91}$$

这显然给出

$$\langle \chi | F | \psi \rangle = \frac{1}{\varepsilon}\int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty} \chi^*(x;\ t+\varepsilon) m x K$$

$$\cdot (x,\ t+\varepsilon;\ y,\ t) y \psi(y,\ t) dy dx$$

$$- \frac{1}{\varepsilon}\int \chi^*(x,\ t) m x^2 \psi(x,\ t) dx, \tag{7-92}$$

其中 $t = t_k$. 从式 (4-2) 到式 (4-12) 的推演过程中可见，

$$\int_{-\infty}^{\infty} K(x,\ t+\varepsilon;\ y,\ t) f(y) dy$$

$$= f(x) + \frac{i\varepsilon}{\hbar} Hf(x), \tag{7-93}$$

因此，式 (7-92) 中的第一个积分是

$$\frac{1}{\varepsilon}\int_{-\infty}^{\infty} \chi^*(x,\ t+\varepsilon) m x \left(1 + \frac{i\varepsilon}{\hbar} H\right) x \psi(x,\ t) dx. \tag{7-94}$$

用式(7-76)表示χ^*，再利用H的厄米性质，我们发现，这个积分是

$$\frac{1}{\varepsilon}\int_{-\infty}^{\infty}\chi^*(x,t)\left(1-\frac{i\varepsilon H}{\hbar}\right)mx$$

$$\cdot\left(1+\frac{i\varepsilon}{\hbar}H\right)x\phi(x,t)dx$$

$$=\frac{1}{\varepsilon}\int_{-\infty}^{\infty}\chi^*(x,t)\,mx^2\phi(x,t)dx$$

$$+\frac{i}{\hbar}\int_{-\infty}^{\infty}\chi^*(x,t)m(xH-Hx)$$

$$\cdot x\phi(x,t)dx. \tag{7-95}$$

于是，最后有

$$\left\langle\chi\left|m\frac{x_{k+1}-x_k}{\varepsilon}x_k\right|\phi\right\rangle$$

$$=\frac{i}{\hbar}\int\chi^*(x,t)m(xH-Hx)x\phi(x,t)dx$$

$$=\int\chi^*(x,t)px\phi(x,t)dx, \tag{7-96}$$

最后一步由式(7-78)得出. 这是下述一般规则的一个例子: 在写对应于相继时间一系列量的跃迁元的积分定义时，应当按照原跃迁元的时间顺序从右到左逐次写下相应的算符. 如果在它们之间时间间隔Δt是有限的，则必须插入一个K\{或者换成算符 $\exp[(-i/\hbar)S\Delta t]$\}. (例如，参看问题7-16.)当两个相继量之间的时间间隔ε趋于零时，则相应的K的极限为一个δ函数，从而得出这规则.

问题 7-14 证明: $(m/\varepsilon)(x_{k+1}-x_k)f(x_{k+1})$的跃迁几率幅等价于$(f\cdot p)$的跃迁几率幅.

问题 7-15 证明: 对于两个相继动量，上述规则适用，就是说，

$$\left\langle\chi\left|m\frac{x_{k+1}-x_k}{\varepsilon}m\frac{x_k-x_{k-1}}{\varepsilon}\right|\phi\right\rangle$$

$$= \iint_{-\infty}^{\infty} \chi^*(y, t) pp\psi(x, t) dxdy$$

$$= -\hbar^2 \int_{-\infty}^{\infty} \chi^*(y, t) \frac{\partial^2}{\partial x^2} \psi(x, t) dxdy. \qquad (7\text{-}97)$$

问题 7-16 如果 $t_e = t$, $t_k = s$, 则对于 $t_e > t_k$, 证明:

$$\left\langle \chi \left| x_e \frac{m(x_{k+1} - x_k)}{\varepsilon} \right| \psi \right\rangle$$

$$= \int \chi^*(x, t) x K(x, t; y, s) \frac{\hbar}{i}$$

$$\cdot \frac{\partial}{\partial y} \psi(y, s) dydx. \qquad (7\text{-}98)$$

若 $t_l < t_k$, 结果如何?

注意, 动量的平方 p^2 相应于 pp, 或两个相继速度各乘以质量再乘在一起(像在问题 7-15 中那样). 它不相应于一个时刻速度的简单平方 $\langle \chi | m^2(x_{k+1} - x_k)^2/\varepsilon^2 | \psi \rangle$; 因为当 $\varepsilon \to 0$ 时, 后者像 $m\hbar/i\varepsilon$ 一样趋于无穷大, 如在节 7-3 特别是在式(7-49)中所示. 在极限情况下, $m\hbar/i\varepsilon$ 这个表达式与式(7-49)左边之间的差实际上是 p^2, 即

$$\left\langle \chi \left| \frac{m^2(x_{k+1} - x_k)^2}{\varepsilon^2} \right| \psi \right\rangle = \frac{m\hbar}{i\varepsilon} \langle \chi | 1 | \psi \rangle$$

$$+ \left\langle \chi \left| m \frac{x_{k+1} - x_k}{\varepsilon} m \frac{x_k - x_{k-1}}{\varepsilon} \right| \psi \right\rangle. \qquad (7\text{-}99)$$

问题 7-17 应用式(7-40)以及 $F = (m/\varepsilon)(x_{k+1} - x_k)$ 证明上式.

7-6 矢量势的微扰级数

式(7-49)表明了速度平方跃迁元的奇异性质, 它说明, 在许多包含速度的表达式变换时, 必须小心. 例如, 一个在电磁场中运动的粒子, 其拉氏量是

$$L = \frac{m}{2}|\dot{\mathbf{r}}|^2 + eV(\mathbf{r}, t) - \frac{e}{c}\dot{\mathbf{r}} \cdot \mathbf{A}(\mathbf{r}, t). \quad (7\text{-}100)$$

让我们取 $V = 0$，并把矢量势 $\mathbf{A}$ 看作为微扰，求其效应. 即由 $S_0 = (m/2)\int|\dot{\mathbf{r}}|^2 dt$ 和 $\sigma = (-e/c)\int \dot{\mathbf{r}} \cdot \mathbf{A}(\mathbf{r} \cdot t)\, dt$ 出发，我们建立用于微扰处理的级数，并由此求得跃迁元. 这样，

$$\left\langle \exp\left(i\frac{\sigma}{\hbar}\right)\right\rangle_{S_0} = \langle 1\rangle_{S_0} + \frac{i}{\hbar}\langle\sigma\rangle_{S_0} - \frac{1}{2\hbar^2}\langle\sigma^2\rangle_{S_0} + \cdots. \quad (7\text{-}101)$$

一阶项是 $-ie/\hbar c$ 乘下面的表达式:

$$\left\langle \int \dot{\mathbf{r}} \cdot \mathbf{A}(\mathbf{r}, t)dt \right\rangle. \quad (7\text{-}102)$$

我们希望把它变换为算符记号. 为了对一不连续路径（一系列长为 ε 的时间段)定义 σ，我们可以首先希望，或者是写下

$$\sigma = -\frac{e}{c}\sum_k (\mathbf{r}_{k+1} - \mathbf{r}_k) \cdot \mathbf{A}(\mathbf{r}_k \cdot t), \quad (7\text{-}103)$$

或者是写下

$$\sigma = -\frac{e}{c}\sum_k (\mathbf{r}_{k+1} - \mathbf{r}_k) \cdot \mathbf{A}(\mathbf{r}_{k+1}, t_{k+1}). \quad (7\text{-}104)$$

无论哪一个，在路径为连续的极限都给出 σ 的积分. 但是如果观察 $\mathbf{A}$ 的特定分量(比如 A_x)，我们发现，$A_x(\mathbf{r}_{k+1}, t_{k+1})$ 与 $A_x(\mathbf{r}_k, t_k)$ 的差近似为

$$(\mathbf{r}_{k+1} - \mathbf{r}_k) \cdot \nabla A_x + \varepsilon\frac{\partial A_x}{\partial t}, \quad (7\text{-}105)$$

再乘以 $\mathbf{r}_{k+1} - \mathbf{r}_k$ 后，可以预料对每个 k，上式都是 ε^2 量级(当对 k 求和时，便导出仅 ε 量级的项). 但是我们的路径不是连续的，$x_{k+1} - x_k$ 均方的跃迁元是 ε 量级. 事实上(参看

问题 7-6)，近似到 ε 阶，有

$$(x_{k+1}-x_k)^2 \simeq -\frac{\hbar\varepsilon}{mi},$$

$$(x_{k+1}-x_k)(y_{k+1}-y_k) \simeq 0,$$

$$(y_{k+1}-y_k)^2 \simeq -\frac{\hbar\varepsilon}{mi}$$

等等. 所以式 (7-103) 与式 (7-104) 之差近似为

$$\sum_k \frac{\hbar\varepsilon}{mi}\nabla\cdot\mathbf{A}(\mathbf{r}_k, t_k) = \frac{\hbar}{mi}\int\nabla\cdot\mathbf{A}dt, \quad (7\text{-}106)$$

它是一个零阶项. 因此迫切要决定哪个形式是正确的.

第二章已给出这类问题的普遍解答. 所给出的规则是用 $\sum_k S_{\mathrm{Cl}}(x_{k+1}, t_{k+1}; x_k, t_k)$ 代替 S，其中 S_{Cl} 是从一点跑到邻点的经典作用量. 没有必要精确计算这个作用量，而只要足够严密地解决歧义性问题. 为此，没有足够准确地计算式 (7-103)和(7-104)，但短时间间隔的经典作用量与

$$S_{\mathrm{Cl}}[k+1, k] = \frac{m|\mathbf{r}_{k+1}-\mathbf{r}_k|^2}{2\varepsilon} + \frac{1}{2}[\mathbf{A}(\mathbf{r}_{k+1}, t_{k+1}) + \mathbf{A}(\mathbf{r}_k, t_k)] \cdot (\mathbf{r}_{k+1}-\mathbf{r}_k) \quad (7\text{-}107)$$

非常相近. 所以 σ 的正确表达式是式 (7-103) 和式 (7-104) 的平均，于是式 (7-99) 的跃迁元是

$$\left\langle \sum_k (\mathbf{r}_{k+1}-\mathbf{r}_k)\cdot\frac{1}{2}[\mathbf{A}(\mathbf{r}_{k+1}, t_{k+1}) + \mathbf{A}(\mathbf{r}_k, t_k)] \right\rangle. \quad (7\text{-}108)$$

把对 k 的求和留待以后计算(作为对时间的积分)，这个结果表示为算符 $(1/2m)(\mathbf{p}\cdot\mathbf{A}+\mathbf{A}\cdot\mathbf{p})$ (见问题 7-12).

即在电磁势中，微扰展开式里的一阶项与式 (6-11) 中的

一阶项形式相同，只是用算符 $[-e/(2cm)](\mathbf{p}\cdot\mathbf{A}+\mathbf{A}\cdot\mathbf{p})$ 代替了量 V.

此结论对二阶项不适用. 二阶项要求我们求出

$$
\begin{aligned}
&\frac{1}{2}\left(\frac{e}{\hbar c}\right)^2\left\langle\left[\int \dot{\mathbf{r}}\cdot\mathbf{A}(\mathbf{r},t)dt\right]^2\right\rangle \\
&\quad=\frac{1}{2}\left(\frac{e}{\hbar c}\right)^2\sum_k\sum_l\left\langle\left\{[\mathbf{r}_{k+1}-\mathbf{r}_k]\right.\right. \\
&\qquad\left.\cdot\frac{1}{2}[\mathbf{A}(\mathbf{r}_{k+1},t_{k+1})+\mathbf{A}(\mathbf{r}_k,t_k)]\right\} \\
&\qquad\cdot\left\{[\mathbf{r}_{l+1}-\mathbf{r}_l]\cdot\frac{1}{2}[\mathbf{A}(\mathbf{r}_{l+1},t_{l+1})\right. \\
&\qquad\left.\left.+\mathbf{A}(\mathbf{r}_l,t_l)]\right\}\right\rangle.
\end{aligned}
\tag{7-109}
$$

对于 $k\neq l$ 的项不出现任何特殊问题. 事实上，通过与式(6-13)比较以及用算符 $[-e/(2cm)](\mathbf{p}\cdot\mathbf{A}+\mathbf{A}\cdot\mathbf{p})$ 代替 V，我们精确地得到所期望的二阶项. 但是当 $k=l$ 时，两个速度的重合给出了一个新项. 考虑到问题 7-6 和式(7-49)，我们得到一个额外的量:

$$
\begin{aligned}
&\frac{e^2}{2c^2}\left\langle\frac{i\hbar\varepsilon}{m}\sum_k\left\{\frac{1}{2}[\mathbf{A}(\mathbf{r}_{k+1},t_{k+1})\right.\right. \\
&\qquad\left.\left.+\mathbf{A}(\mathbf{r}_k,t_k)]\right\}^2\right\rangle.
\end{aligned}
\tag{7-110}
$$

它等价于 $[ie^2/(2mc^2)]\int[\mathbf{A}(\mathbf{r},t)\cdot\mathbf{A}(\mathbf{r},t)]dt$，并与势 $[e^2/(2mc^2)]\mathbf{A}\cdot\mathbf{A}$ 的一阶作用量有同样效应.

这样，矢量势作用量的微扰展开式与式(6-17)的形式一样. 用算符 $[-e/(2mc)](\mathbf{p}\cdot\mathbf{A}+\mathbf{A}\cdot\mathbf{p})+[e^2/(2mc^2)]\cdot\mathbf{A}\cdot\mathbf{A}$ 代替势 V. 近似到 A 的二阶，已经证明了上述结论，稍加分析就会证明，到 A 的任何阶，它都是对的.

一个在矢量势 $\mathbf{A}$ 中运动粒子的哈密顿量是

$$H = \frac{1}{2m}\left(\mathbf{p} - \frac{e}{c}\mathbf{A}\right)\cdot\left(\mathbf{p} - \frac{e}{c}\mathbf{A}\right). \quad (7\text{-}111)$$

它与自由粒子的 H [它是 $(1/2m)\mathbf{p}\cdot\mathbf{p}$] 的差恰是算符 $[-e/(2mc)](\mathbf{p}\cdot\mathbf{A}+\mathbf{A}\cdot\mathbf{p}) + [e^2/(2mc^2)]\mathbf{A}\cdot\mathbf{A}$. 这是达到我们刚刚所得结果更为容易的方法.

7-7 哈密顿量

应用至此所推导出来的内容，很容易写出哈密顿量的跃迁几率幅. 取动量平方的跃迁几率幅除以 $2m$，再加上势的跃迁几率幅. 在这种方式中，t_k 时刻的哈密顿量本身可以写为

$$H_k = \frac{m}{2}\left(\frac{x_{k+1}-x_k}{\varepsilon}\right)\left(\frac{x_k-x_{k-1}}{\varepsilon}\right) + V(x_k), \quad (7\text{-}112)$$

而用算符形式,我们有哈密顿量的跃迁元

$$\langle\chi|H_k|\psi\rangle = \int_{-\infty}^{\infty}\chi^*\left[\frac{p^2}{2m} + V(x)\right]\psi dx$$

$$= \int_{-\infty}^{\infty}\chi^* H\psi dx. \quad (7\text{-}113)$$

尽管这个确定哈密顿量跃迁几率幅的方法给出完全正确的结果,但它还是有点人为的性质,因为它没有表示出哈密顿量和时间之间的重要关系. 所以下面我们将考虑这个跃迁元的另一个定义,它是基于研究移动时间时状态所发生的变化. 只需给出 S 的形式(无论多么复杂)，这个方法也将使我们能够定义 H_k.

为了完成这个研究,把时间轴分成许多无限小的段,就像定义路径积分时做过的那样. 但现在必须指出，没有必要把时间分成相等的间隔. 显然,把时间分成相等间隔的任何分法都是不必要的. 而分成瞬刻 t_i 的任何做法都是令人满意

的；取极限过程是让最大的间隔 $t_{i+1}-t_i$ 趋近于零来表征的。

为简单起见，设系统由在一维中运动的一个粒子组成。其作用量表示为和：

$$S=\sum_i S[x_{i+1},t_{i+1};x_i,t_i], \tag{7-114}$$

其中

$$S[x_{i+1},t_{i+1};x_i,t_i]=\int_{t_i}^{t_{i+1}} L[\dot{x}(t),x(t)]dt. \tag{7-115}$$

这个表达式中的积分沿 t_i 时刻的 x_i 点和 t_{i+1} 时刻的 x_{i+1} 点之间的经典路径进行。对于一维例子，可以写(足够准确)为

$$S[x_{i+1},t_{i+1};x_i,t_i]=\left[\frac{m}{2}\left(\frac{x_{i+1}-x_i}{t_{i+1}-t_i}\right)^2-V(x_{i+1})\right](t_{i+1}-t_i). \tag{7-116}$$

与 t_i 时刻遍及 dx_i 的积分有关的归一化常数和前面已经用过的一样，即

$$A=\left[\frac{2\pi\hbar i(t_{i+1}-t_i)}{m}\right]^{1/2}. \tag{7-117}$$

现在可以研究时间移动中引起的状态变化与H的关系。考虑一个由时空区域R限定的状态 $\psi(t)$。现在设想，在同一时刻 t 我们考虑由另一个区域 R_δ 限定的另一个状态 $\psi_\delta(t)$。假定区域 R_δ 与R完全相同，只不过它早一段时间 δ，即整体地向过去移动了时间 δ。制备 R_δ 中的系统所需要的全部仪器与R的一样，只是早一段时间 δ 起作用。若L显含时间，则它也要移动；即状态 ψ_δ 由推导ψ时所用的L得到，只不过书写 L_δ 用的时间变量是 $t+\delta$。

现在要问：状态 ψ_δ 与ψ有什么不同？在任何测量中，在某个固定区域 R' 里发现系统的机会不同，这取决于原来的区域是R还是 R_δ。考虑由时间移动 δ 在跃迁几率幅 $\langle\chi|1|\psi_\delta\rangle$

中产生的变化. 我们可以把这个移动认为是: 当 $i \leqslant k$ 时, 把所有 t_i 的值减少一个量 δ,而当 $i > k$ 时,让所有 t_i 不变.

如果读者预见到这一点,他可能认为我们要碰到麻烦.很清楚,我们最终要做的是在所有无限小时间间隔减小到零时,取积分的极限. 然而,采用目前的做法,至少有某一个时间间隔 $t_{k+1}-t_k$ 有下限,因此,它不可能无限减少. 可以假设时间移动 δ 本身是时间的函数来解决这个问题.我们可以想像,在 $t=t_k$ 以前,它平滑地开启,在 $t=t_k$ 以后,它平滑地关闭. 然后使 δ 的时间变化固定,我们可以让全部时间间隔继续平滑地降到零,包括 $t_{k+1}-t_k$. 其后可以令 δ 的大小趋于零来研究这个时间移动的一阶效应. 由这个更严格过程所获得的结果基本上与本例中所使用程序得到的一样.

现在回过头来研究这个时间移动的效应. 我们看到,式(7-115)定义的作用量 $S[x_{i+1}, t_{i+1}; x_i, t_i]$ 不会变化,只要 t_{i+1} 和 t_i 都改变同一个量. 另一方面, $S[x_{k+1}, t_{k+1}; x_k, t_k]$变为 $S[x_{k+1}, t_{k+1}; x_k, t_k-\delta]$. 进而,与遍及 dx_k 积分相联系的常数A 也改变成

$$A_k=\left[\frac{2\pi\hbar i(t_{k+1}-t_k+\delta)}{m}\right]^{1/2}. \qquad (7\text{-}118)$$

我们用式(7-2)定义跃迁几率幅. 记住,路径积分与作用量S 和归一化常数A (它们都由于时间移动而改变) 都有关; 近似到 δ 的一阶,我们可以把跃迁几率幅的变化写为

$$\langle\chi|1|\psi\rangle-\langle\chi|1|\psi_\delta\rangle=\left\langle\chi\left|\frac{\partial S[x_{k+1}, t_{k+1}; x_k, t_k]}{\partial t_k}\right.\right.$$

$$\left.\left.+\frac{\hbar}{2i(t_{k+1}-t_k)}\right|\psi\right\rangle\frac{i\delta}{\hbar}, \qquad (7\text{-}119)$$

其中第二项来自A 的变化. 我们希望把与量子力学中哈密顿量相应的泛函定义为

$$H_k = \frac{\partial S[x_{k+1}, t_{k+1}; x_k, t_k]}{\partial t_k} + \frac{\hbar}{2i(t_{k+1} - t_k)} \quad (7\text{-}120)$$

式(7-120)右边第一项是经典哈密顿量的定义．在量子力学定义中，为了使 H_k 在时间间隔 $t_{k+1} - t_k$ 趋于零时保持有限，上式中的第二项是必要的．这后一项是由于时间移动 δ 所引起归一化常数 A 变化的结果．

把这个结果用于式(7-116)所表示的特殊一维例子，可以把算符 H_k 写为

$$\begin{aligned} H_k &= \frac{m}{2}\left(\frac{x_{k+1} - x_k}{t_{k+1} - t_k}\right)^2 + \frac{\hbar}{2i(t_{k+1} - t_k)} + V(x_{k+1}) \\ &= \frac{m}{2}\left(\frac{x_{k+1} - x_k}{t_{k+1} - t_k}\right)\left(\frac{x_k - x_{k-1}}{t_k - t_{k-1}}\right) + V(x_k). \quad (7\text{-}121) \end{aligned}$$

上式中的第二步是根据式(7-54)中获得的结果． 把速度的平方写成两个相继速度的乘积，我们就能去掉明显的附加项 $\hbar/[2i(t_{k+1} - t_k)]$．

对所有 $t < t_k$ 的值使用关系式 $t_\delta = t - \delta$，有

$$\psi(t) = \psi(t_\delta) + \delta\frac{\partial\psi}{\partial t} = \psi_\delta + \delta\frac{\partial\psi}{\partial t}, \quad (7\text{-}122)$$

它把两个区域 R 和 R_δ 中定义的函数 ψ 联系起来了． 这样，综合式(7-119)、(7-120)和(7-122)所获得的结果式(7-123)可以使算符与薛定谔方程以及路径积分的关系形成一个完整的循环．

$$\delta\left\langle \chi|1|\frac{\partial\psi}{\partial t}\right\rangle = \frac{i}{\hbar}\delta\langle\chi|H_k|\psi\rangle, \quad (7\text{-}123)$$

它使我们又一次回到薛定谔方程

$$\frac{\hbar}{i}\frac{\partial\psi}{\partial t} = H\psi. \quad (7\text{-}124)$$

对于无论多么复杂的作用量，只要找出当 t 之前所有时间移动 $-\delta$ 时跃迁元 $\langle\chi|1|\phi\rangle$ 中的一阶改变，并把它写为 $\delta\langle\chi|H(t)|\phi\rangle$，我们就能找出哈密顿量的表达式(即相应于能量的泛函)。

第八章 谐 振 子

谐振子问题也许是量子力学中最简单的问题. 我们已经完全解决了这个问题, 现仅摘录其结果[1], 谐振子运动的传播子是

$$K(x_b, T; x_a, 0) = \left(\frac{m\omega}{2\pi i\hbar \sin\omega T}\right)^{1/2}$$

$$\cdot \exp\left\{\frac{im\omega}{2\hbar \sin\omega T}\left[(x_a^2 + x_b^2)\cos\omega T - 2x_a x_b\right]\right\}. \quad (8\text{-}1)$$

如果我们要充分利用它, 那么我们应该考虑涉及谐振子的种种问题,或者是精确地,或者是近似地. 本章的目的是描述几个这样的问题,有的只涉及单个谐振子,有的则涉及相互作用的多个谐振子的系统. 我们本可以将这个工作推向极端, 以便包括种种(如金属板、杆等)经典振动问题,但这些系统太大了, 致使分析其量子力学修正是浪费时间. 所以最好还是来看原子尺度的系统. 例如,我们可以分析CO分子的振动. 这当中,我们发现,碳原子和氧原子之间的势能不是精确地二次函数. 然而,对于低能状态, 这个势近似是二次函数, 对于许多应用来说,纯谐振子处理都是一个好近似.

在更为复杂得多的多原子分子中,当激发能不太高时,原子的移动比它们的间隔小很多. 在此情况下, 势能仍然是十分接近于坐标的二次函数. 从而系统近似等价于一组耦合谐振子. 从某种观点来看, 一个固态晶体是大尺度的多原子分

1) 参看问题 3-8.

子．因此，它是相互作用谐振子的巨大的列阵．

作为另一个例子，我们可以考虑一个空腔中的电磁场．按经典理论，会有几种驻波花样（即模式），其中场可以按一定频率简谐地振动．按量子力学，每一个模式构成一个量子振子．

8-1 简单谐振子

薛定谔方程的解　这一节中，我们将阐述几个描述简单一维谐振子的关系式．我们将从薛定谔方程这种术语开始．问题 2-2 给出了描述一维谐振子的拉氏量：

$$L = \frac{m}{2}(\dot{x}^2 - \omega^2 x^2). \tag{8-2}$$

在目前的处理过程中，我们要用到的相应的哈密顿量是

$$H = \frac{p^2}{2m} + \frac{m}{2}\omega^2 x^2. \tag{8-3}$$

于是波动方程为

$$-\frac{\hbar}{i}\frac{\partial\phi}{\partial t} = H\phi = \left(\frac{p^2}{2m} + \frac{m}{2}\omega^2 x^2\right)\phi. \tag{8-4}$$

因为此哈密顿量与时间无关，所以容易分离波动方程，并且得到具有确定能量 E_n 的定态波函数．与时间有关部分正比于 $\exp(iE_n t/\hbar)$．

记得，动量算符 p 相应于对 x 微商（参看节 7-5），可以把空间部分波函数的薛定谔方程写为

$$H\phi_n = \frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2\phi_n}{\partial x^2} + \frac{m\omega^2 x^2}{2}\phi_n = E_n\phi_n. \tag{8-5}$$

此方程容易求解．在许多量子力学书中都给出了其结果[1]．能量本征值是

---

1) L. I. Schiff, Quantam Mechanics, 2d ed., McGraw-HillBook Company, New York, 1955.

$$E_n = \hbar\omega\left(n + \frac{1}{2}\right), \tag{8-6}$$

其中 n 是整数 0, 1, 2, …. 本征函数 ϕ_n 为

$$\phi_n = (2^n n!)\left(\frac{m\omega}{\pi\hbar}\right)^{1/4} H_n\left(x\sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}\right)$$

$$\cdot \exp\left(-\frac{m\omega}{2\hbar}x^2\right), \tag{8-7}$$

其中函数 H_n 是厄米多项式:

$$H_0(y) = 1,$$
$$H_1(y) = 2y,$$
$$H_2(y) = 4y^2 - 2,$$
$$\cdots\cdots,$$
$$H_n(y) = (-1)^n e^{y^2}\frac{d^n}{dy^n}e^{-y^2}. \tag{8-8}$$

这些厄米多项式最好由其母函数定义

$$e^{-t^2+2ty} = \sum_{n=0}^{\infty} H_n(y)\frac{t^n}{n!}. \tag{8-9}$$

我们可以用另一种方式得到这些结果. 这些函数 ϕ_n 原来是从解微分方程(即在时间无关情况下)得到的. 然而,我们已经有了时间有关情况下的解. 从这个解我们应能直接推导出这些函数. 完成这个推导是有教益的, 以便作为例证说明前几章中已经推导出的某些公式.

由传播子求解 我们已经在问题 3-8 中算出描述振子运动的传播子. 另一方面,由式(4-59)知道,这个传播子可以展开为时间的指数函数乘以能量本征函数的积,即

$$\left(\frac{m\omega}{2\pi i\hbar\sin\omega T}\right)^{1/2}\exp\left(\frac{im\omega}{2\hbar\sin\omega T}\right.$$

$$\left.\cdot\left[(x_1^2 + x_2^2)\cos\omega T - 2x_1x_2\right]\right.$$

$$= \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\frac{i}{\hbar}E_n T} \phi_n(x_2)\phi_n^*(x_1). \tag{8-10}$$

使用关系

$$i \sin \omega T = \frac{1}{2} e^{i\omega T}(1 - e^{-2i\omega T}),$$

$$\cos \omega T = \frac{1}{2} e^{i\omega T}(1 + e^{-2i\omega T}), \tag{8-11}$$

我们可以把式 (8-10) 左边写为

$$\left(\frac{m\omega}{\pi\hbar}\right)^{1/2} e^{-\frac{i}{2}\omega T}(1 - e^{-2i\omega T})^{-1/2}$$

$$\cdot \exp\left\{-\frac{m\omega}{2\hbar}\left[(x_1^2 + x_2^2)\left(\frac{1 + e^{2i\omega T}}{1 - e^{2i\omega T}}\right)\right.\right.$$

$$\left.\left. - \frac{4x_1x_2e^{-i\omega T}}{1 - e^{2i\omega T}}\right]\right\}. \tag{8-12}$$

若我们把式(8-12)展开为 $\exp(-i\omega T)$ 的幂级数，则可以得到式 (8-10) 右边形式的级数. 因为第一个因子是 $\exp(-i\omega T/2)$，所以很清楚，展开式中的所有项都具有 $\exp(-i\omega T/2)\exp(-in\omega T)$ 的形式，其中 $n = 0, 1, 2, \cdots\cdots$. 这意味着，能级由下式给出：

$$E_n = \hbar\omega\left(n + \frac{1}{2}\right). \tag{8-13}$$

为了找到波函数，我们必须彻底完成这个展开式. 我们将只写到 $n = 2$ 作为例子来说明这个方法. 展开式(8-10)左边到这一阶，有

$$\left(\frac{m\omega}{\pi\hbar}\right)^{1/2} e^{-\frac{i}{2}\omega T}\left(1 + \frac{1}{2} e^{-2i\omega T} + \cdots\right)$$

$$\cdot \exp\left[-\frac{m\omega}{2\hbar}(x_1^2 + x_2^2)\right.$$

$$-\frac{m\omega}{\hbar}(x_1^2+x_2^2)(e^{-2i\omega T}+\cdots)$$

$$+\frac{2m\omega}{\hbar}x_1x_2e^{-i\omega T}+\cdots\Big] \qquad (8\text{-}14)$$

或

$$\left(\frac{m\omega}{\pi\hbar}\right)^{1/2}\exp\left[-\frac{m\omega}{2\hbar}(x_1^2+x_2^2)-\frac{i}{2}\omega T\right]$$

$$\cdot\left(1+\frac{1}{2}e^{-2i\omega T}\right)\Big[1+\frac{2m\omega}{\hbar}x_1x_2e^{-i\omega T}$$

$$+\frac{4m^2\omega^2}{2\hbar^2}x_1^2x_2^2e^{-2i\omega T}$$

$$-\frac{m\omega}{\hbar}(x_1^2+x_2^2)e^{-2i\omega T}\cdots\Big]. \qquad (8\text{-}15)$$

由此，我们可以挑出最低项的系数：

$$\left(\frac{m\omega}{\pi\hbar}\right)^{1/2}\exp\left[-\frac{m\omega}{2\hbar}(x_1^2+x_2^2)-\frac{i}{2}\omega T\right]$$

$$=\exp\left(-\frac{i}{\hbar}E_0T\right)\phi_0(x_2)\phi_0^*(x_1). \qquad (8\text{-}16)$$

这意味着 $E_0=\hbar\omega/2$，以及

$$\phi_0(x)=\left(\frac{m\omega}{\pi\hbar}\right)^{1/4}\exp\left(-\frac{m}{2\hbar}\omega x^2\right). \qquad (8\text{-}17)$$

我们已经选择 ϕ_0 是实的量．我们可以让它包含因子 $\exp(i\delta)$ 而使它成为复的，其中 δ 是一个(实)常数；然而对于任何物理结果，这没有差别．

展开式中的二阶项是

$$\exp\left(-\frac{i}{2}\omega T-i\omega T\right)\frac{m\omega}{\pi\hbar}$$

$$\cdot\exp\left[-\frac{m\omega}{2\hbar}(x_1^2+x_2^2)\right]\frac{2m\omega}{\hbar}x_1x_2$$

$$= \exp\left(-\frac{i}{\hbar} E_1 T\right) \phi_1(x_2)\phi_1^*(x). \qquad (8-18)$$

这意味着 $E_1 = (3/2)\hbar\omega$，以及

$$\phi_1(x) = \frac{2m\omega}{\hbar} x\phi_0(x). \qquad (8-19)$$

再下一项相应于 $E_2 = (5/2)\hbar\omega$. 这项中与 x_1 和 x_2 有关的部分是

$$\left(\frac{m\omega}{\pi\hbar}\right)^{1/2} \exp\left\{-\frac{m\omega}{2\hbar}(x_1^2 + x_2^2)\right\}$$

$$\cdot \left[\frac{2m^2\omega^2}{\hbar^2} x_1^2 x_2^2 - \frac{m\omega}{\hbar}(x_1^2 + x_2^2)\right]. \qquad (8-20)$$

它必然与 $\phi_2(x_2)\phi_2^*(x_1)$ 一样. 因为方括号中的表示式可重写为

$$\frac{1}{2}\left(\frac{2m\omega}{\hbar} x_1^2 - 1\right)\left(\frac{2m\omega}{\hbar} x_2^2 - 1\right), \qquad (8-21)$$

所以我们找到

$$\phi_2(x) = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\frac{2m\omega}{\hbar} x^2 - 1\right)\phi_0(x). \qquad (8-22)$$

这些结果可以与由式 (8-7) 和 (8-8) 给出的波动方程的解相比较.

用这种方式可以得到所有波函数. 然而，直接从这个展开式得到 ϕ_n 的普遍形式都是一个困难的代数问题. 在下面问题中，我们说明一个不那么直接的方法.

问题 8-1 注意，从任意态 $f(x)$ 到另一态 $g(x)$ 的几率幅是式 (7-1) 中定义的跃迁几率幅 $\langle g|1|f\rangle$.

假设用正交函数系 $\phi_n(x)$ 展开 $f(x)$ 和 $g(x)$，其中 $\phi_n(x)$ 是波动方程的解，它与传播子 $K(2,1)$ 的关系在节 4-2 中讨论过了. 于是

$$f(x) = \Sigma f_n\phi_n(x), \qquad g(x) = \Sigma g_n\phi_n(x). \qquad (8-23)$$

使用系数 f_n 和 g_n 以及式 (4-59) 证明，跃迁几率幅可以写为

$$\iint g^*(x_2)K(x_2T;x_1,0)f(x_1)dx_1dx_2$$
$$=\Sigma g_n^* f_n \exp\left(-\frac{i}{\hbar}E_nT\right). \tag{8-24}$$

其次，假设我们选择特殊的一对函数 f 和 g，使得式(8-24)右边的展开式是简单的．则得到系数 f_n 以后，我们可以从展开式(8-23)得到关于波函数 ϕ_n 的某些信息．设我们选择下述形式的函数 f 和 g:

$$f(x)=\left(\frac{m\omega}{\pi\hbar}\right)^{1/4}\exp\left[-\frac{m\omega}{2\hbar}(x-a)^2\right], \tag{8-25}$$

$$g(x)=\left(\frac{m\omega}{\pi\hbar}\right)^{1/4}\exp\left[-\frac{m\omega}{2\hbar}(x-b)^2\right]. \tag{8-26}$$

这些函数呈现高斯型分布，分别以 a 和 b 为中心．令 $f_n=f_n(a)$，$g_n=f_n(b)$．确定跃迁几率幅 $\langle f|1|g\rangle$，式中 f 和 g 分别由式(8-25)和式(8-26)给出，而传播子是式(8-1)给出的谐振子传播子．完成式(8-24)中的积分，给出

$$\exp\left[-\frac{i\omega T}{2}-\frac{m\omega}{4\hbar}(a^2+b^2-2abe^{-i\omega T})\right]$$
$$=\sum_n f_n(a)f_n^*(b)\exp\left(-\frac{i}{\hbar}E_nT\right). \tag{8-27}$$

由这个结果证明: $E_n=\hbar\omega[n+(1/2)]$，以及

$$f_n(a)=\left(\frac{m\omega}{2\hbar}\right)^{n/2}\frac{a^n}{\sqrt{n!}}\exp\left(-\frac{m\omega a^2}{2\hbar}\right). \tag{8-28}$$

在式(8-24)中应用这个结果，用式(8-7)中给出的形式写出 ϕ_n，把 $H_n(x)$ 看成未知函数．由此推导这些函数 $H_n(x)$ 的母函数即式(8-9)．

8-2 多原子分子

在前一节，我们推导了描述简单谐振子的波函数和能级．本节通过研究多原子分子，我们开始研究相互作用的振子系统．作为分析的开端，我们指定描述分子中每一个原子位置的坐标．任何特定原子 a 的位置由三个笛卡尔坐标 x_a、y_a、z_a

给出，其原点位于该原子的平衡位置．若这个原子的质量是 m_a，则整个分子的动能为

$$\sum_a \frac{1}{2} m_a(\dot{x}_a^2 + \dot{y}_a^2 + \dot{z}_a^2), \tag{8-29}$$

此处求和对分子中所有原子进行．

对于这种一般性讨论，比较方便的是避开这种描述中的矢量关系，办法是作下面的修改．设这分子中有 N 个原子．用下述方式定义 $n = 3N$ 个笛卡尔坐标：

$$q_1 = \sqrt{m_a}\, x_a, \quad q_2 = \sqrt{m_a}\, y_a, \quad q_3 = \sqrt{m_a}\, z_a,$$

$$q_4 = \sqrt{m_b}\, x_b, \quad q_5 = \sqrt{m_b}\, y_b, \cdots\cdots. \tag{8-30}$$

用这些新坐标，动能的形式为

$$\text{K.E.} = \sum_{j=1}^{n} \frac{1}{2} \dot{q}_j^2. \tag{8-31}$$

势能是全部位移 q_i 的函数 $V(q_1, q_2, \cdots)$． 可以在平衡位置 $q_i = 0$ 附近把 V 展开成泰勒级数，即

$$\begin{aligned} V(q_1, q_2, \cdots, q_n) &= V(0, 0, \cdots 0) \\ &+ \sum_{i=1}^{n} q_i V_i(0, 0, \cdots, 0) \\ &+ \frac{1}{2} \sum_{j=1}^{n} \sum_{k=1}^{n} q_j q_k V_{jk}(0, 0, \cdots, 0) + \cdots, \end{aligned} \tag{8-32}$$

其中

$$V_i = \frac{\partial V}{\partial q_i}, \qquad V_{jk} = \frac{\partial^2 V}{\partial q_j \partial q_k}. \tag{8-33}$$

第一项是平衡位置处的势能．它是与 q 无关的常数．我们指定这个常数势能值为零，并以与此指定相一致的方式来量度所有其他势能．因此，第一项可以从展开式中去掉．下一项中出现因子 $V_i(0, 0, \cdots 0,)$．这是与坐标 q_i 相联系并在平

衡位置求值的势梯度(即力)．因此，这个因子是零，并且这项可以从级数中去掉．换句话说，因为平衡相应于势能取极小值，所以对于平衡位置附近的位移，势能的一阶改变必然为零．

出现在下一项中的因子 $V_{jk}(0, 0, \cdots)$ 由一系列常数组成，这些常数的值取决于分子结构．把这些常数叫做 v_{jk}．现在假设略去所有更高阶项．即我们取近似，使势能只包含坐标的二次项．即使势不是坐标的纯二次函数，我们的近似在位移很小时也是能成立的．正是用了这个近似，我们才把分子表示成谐振子系统．

综合式(8-31)和(8-32)，我们可以把拉氏量写为

$$L=\frac{1}{2}\sum_{j=1}^{n}\dot{q}_j^2-\frac{1}{2}\sum_{k=1}^{n}\sum_{j=1}^{n}q_jq_kv_{jk}. \tag{8-34}$$

接着，把这个拉氏量引进定义一个传播子的路径积分中，这个传播子描述了分子中原子的运动，

$$K=\iint\cdots\int\exp\left\{\frac{i}{2\hbar}\left[\int\sum_{j=1}^{n}\dot{q}_j^2(t)\,dt-\sum_{j=1}^{n}\sum_{k=1}^{n}v_{jk}\int q_j(t)q_k(t)\,dt\right]\right\}\cdot\mathscr{D}q_1(t)\mathscr{D}q_2(t)\cdots\mathscr{D}q_n(t). \tag{8-35}$$

这些路径积分全部是高斯型的，因此，可用节 3-5 讨论的方法来计算．为了实现那种计算，我们必须找到那些路径 $q_j(t)$，它们给作用量积分以稳定值．相对每一个 q_j 的变分给出这些路径，它们是方程

$$\ddot{q}_j=-\sum_{k=1}^{n}v_{jk}q_k \tag{8-36}$$

的解．上面这个方程表示：在某特定方向上施于任何单个原

子的也是所有原子的位移的某个线性组合.

这种相互作用振子系统已经从经典角度相当详尽地分析过了. 因为在许多量子力学问题中，我们把获得经典作用量作为解传播子的第一步，所以所有这些经典工作对我们都有很大价值. 经典分析的一个重要结果如下. 有一些特殊的使分子变形的方式,以致随着时间流逝,分子作简单的周期性正弦运动. 形变的花样保持相同，只是形变的大小随时间正弦型变化. 不同的形变花样,或如我们所说，不同的模，一般相应于不同的频率. 可能有具有零频率的模，某一群模可能都有相同的频率. 重要的事实是：分子的任何小位移运动可以由这些模的线性组合构成.

如果分子中有N个原子,则它有 $n=3N$ 个运动的模.例如，CO_2 分子有九个模,如图 8-1 所示,其中用箭头标出了每个原子的运动. 只有模 1 到模 4 是周期的（即有非零频率），图中所表示的是前半周期的运动方向. 后半周期时，所有箭头都要反向.

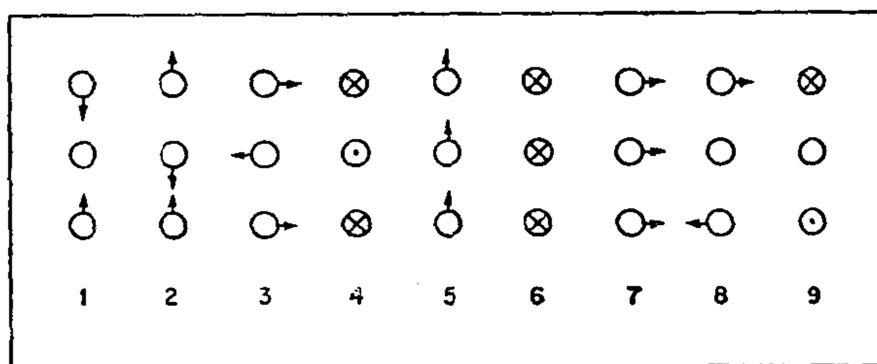


图 8-1 CO_2 分子的标准模. 符号⊙表示由低平面向外运动，而⊗表示向里运动. 模 1 到 4 是周期运动；模 5 到 7 是连续平动；模 8 和 9 是连续转动

下一步我们将推导这些模的数学描述. 当然，这种推导是经典物理的,而不是量子力学的. 考虑频率为 ω 的特定模.

所有坐标 q_i 一起以相同频率运动. 一定有一组特殊的初始位移 a_i(对于不同的模，它不同)符合下列条件，如果所有初始速度为零,则任何坐标的后继运动可以写为

$$q_i = a_i \cos \omega t. \tag{8-37}$$

将其代入式(8-36)，给出

$$\omega^2 a_j = \sum_{k=1}^{n} v_{jk} a_k. \tag{8-38}$$

后一方程实际上是几个未知数 a_j 的 n 个方程. 因为它是齐次的,所以仅当其系数行列式等于零时它才有解(非平凡解). 于是我们要求

$$\begin{bmatrix} (\omega^2 - v_{11}) & -v_{12} & \cdots\cdots & -v_{1n} \\ -v_{21} & (\omega^2 - v_{22}) & \cdots\cdots & \cdots\cdots \\ & \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots & & \\ -v_{n1} & \cdots\cdots & \cdots\cdots & (\omega^2 - v_{nn}) \end{bmatrix} = 0. \tag{8-39}$$

这个方程对 ω^2 有 n 个解. 对于某特定解 ω_α,我们可以得到方程组(8-38)的解,称为 $a_{j\alpha}$. 常数 $a_{j\alpha}$ 相互间的相对大小是确定了，但它们的绝对大小还没有定. 我们将按下列条件选择这个大小:

$$\sum_{j=1}^{n} a_{j\alpha}^2 = 1. \tag{8-40}$$

我们可以对 n 个模 ($\alpha = 1、2、\cdots、n$) 全都重复这个过程，我们确定 n 个 ω_α 值，再对应于每个 ω_α 求得 n 个常数解 $a_{j\alpha}(j = 1、2、\cdots、n)$. 系统的任何可能运动是这些模的线性组合. 我们可以把运动的一般类型写为

$$g_j = \sum_{\alpha=1}^{n} C_\alpha a_{j\alpha} \cos(\omega_\alpha t + \delta_\alpha). \tag{8-41}$$

其中振幅常数 C_α 和位相常数 δ_α 取决于初始条件. 把上式代

入方程 (8-36) 便很容易地证实，这个表达式确实表示了系统的运动.

在式 (8-41) 中，用复数记号是方便的，即

$$q_j = \sum_{\alpha=1}^{n} c_\alpha a_{j\alpha} \exp(i\omega_\alpha t + i\delta_\alpha)$$

$$= \sum_{\alpha=1}^{n} c_\alpha a_{j\alpha} \exp(i\omega_\alpha t), \tag{8-42}$$

这个表示中只有实部才有物理意义. 复常数 c_α 取决于初始条件，并可用下述方法确定. 设初始位置和初始速度分别为 $q_j(0)$ 和 $\dot{q}_j(0)$，则有

$$q_j(0) = \mathrm{Re} \sum_{\alpha=1}^{n} c_\alpha a_{j\alpha} = \sum_{\alpha=1}^{n} (\mathrm{Re}\, c_\alpha)\, a_{j\alpha},$$

$$\dot{q}_j(0) = \mathrm{Re} \sum_{\alpha=1}^{n} i c_\alpha a_{j\alpha} \omega_\alpha = \sum_{\alpha=1}^{n} [-(\mathrm{Im}\, c_\alpha)\omega_\alpha a_{j\alpha}]. \tag{8-43}$$

因为常数 $a_{j\alpha}$ 全是实的，这对方程确定了 c_α 的实部和虚部.

我们可以用简单方法解方程 (8-43)，即使用由式 (8-48) 表示的重要性质. 我们先来证明它. 对于任何特定的 α，常数 $a_{j\alpha}$ 满足

$$\omega_\alpha^2 a_{j\alpha} = \sum_{k=1}^{n} v_{jk} a_{k\alpha}. \tag{8-44}$$

若在此方程两边乘以 $a_{j\beta}$，并对全部 j 的值求和，则发现，

$$\omega_\alpha^2 \sum_{j=1}^{n} a_{j\alpha} a_{j\beta} = \sum_{k=1}^{n} \sum_{j=1}^{n} v_{jk} a_{k\alpha} a_{j\beta}. \tag{8-45}$$

因为系数 v_{jk} 是对称的，所以当 α 和 β 交换时，式 (8-45) 右边不变. 这意味着

$$(\omega_\alpha^2 - \omega_\beta^2) \sum_{j=1}^{n} a_{j\alpha} a_{j\beta} = 0. \tag{8-46}$$

于是，若频率 ω_α 与 ω_β 不同，则必然有

$$\sum_{j=1}^{n} a_{j\alpha}a_{j\beta} = 0. \tag{8-47}$$

若两个频率相同，则常数 $a_{j\alpha}$ 不能确定。然而，这时有任意选择的自由，我们可以这样选择，使当 $\alpha \neq \beta$ 时，它们满足式(8-47)。于是，再加上运用式(8-40)中定义的归一化，最终可以写成

$$\sum_{j=1}^{n} a_{j\alpha}a_{j\beta} = \delta_{\alpha\beta}, \tag{8-48}$$

其中 $\delta_{\alpha\beta}$ 是克朗内克 δ 符号.

我们现在能容易地从式(8-43)求出 c_α 的实部. 把式(8-43)中第一式两边同乘以 $a_{j\beta}$，再对所有 α 值求和. 除了 $\alpha=\beta$ 项以外，右边其他项都等于零，于是有

$$\mathrm{Re}\, c_\beta = \sum_{j=1}^{n} a_{j\beta}q_j(0). \tag{8-49}$$

同类似方式，我们可以求出

$$\mathrm{Im}\, c_\beta = -\frac{1}{\omega_\beta}\sum_{j=1}^{n} a_{j\beta}\dot{q}_j(0). \tag{8-50}$$

因此，知道了系统的简正模和运动的初始条件，就可以完整地描述系统的任何运动.

8-3 简正坐标

我们可以用另一种方式来分析系统的运动. 让我们选择一组新坐标 $Q_\alpha(t)$，它们是老坐标的特定线性组合，即

$$Q_\alpha(t) = \sum_{j=1}^{n} a_{j\alpha}q_j(t). \tag{8-51}$$

换个方式，老坐标也可以用新坐标表示：

$$q_j(t) = \sum_{\alpha=1}^{n} a_{j\alpha} Q_\alpha(t). \tag{8-52}$$

使用式(8-48)，可以把系统的动能写为

$$\text{K.E} = \frac{1}{2}\sum_{j=1}^{n} \dot{q}_j^2 = \frac{1}{2}\sum_{j=1}^{n} a_{j\alpha} a_{j\beta} \dot{Q}_\alpha \dot{Q}_\beta$$

$$= \frac{1}{2}\sum_{\alpha=1}^{n} \dot{Q}_\alpha^2. \tag{8-53}$$

势能是

$$V = \frac{1}{2}\sum_{j=1}^{n}\sum_{k=1}^{n} v_{jk} q_j q_k$$

$$= \frac{1}{2}\sum_{j=1}^{n}\sum_{k=1}^{n}\sum_{\alpha=1}^{n}\sum_{\beta=1}^{n} v_{jk} a_{j\alpha} a_{k\beta} Q_\alpha Q_\beta. \tag{8-54}$$

由式(8-38)，我们有

$$\sum_{k=1}^{n} v_{jk} a_{k\beta} = \omega_\beta^2 a_{j\beta}, \tag{8-55}$$

这意味着，势能可以写为[使用式(8-48)]

$$V = \frac{1}{2}\sum_{\alpha\beta}^{n} \omega_\beta^2 Q_\beta Q_\alpha \sum_{j=1}^{n} a_{j\alpha} a_{j\beta}$$

$$= \frac{1}{2}\sum_{\alpha=1}^{n} \omega_\alpha^2 Q_\alpha^2. \tag{8-56}$$

于是，式(8-34)中的拉氏量可以用新变量写为

$$L = \frac{1}{2}\sum_{\alpha=1}^{n} (\dot{Q}_\alpha^2 - \omega_\alpha^2 Q_\alpha^2). \tag{8-57}$$

这种形式的拉氏量表示了一组不再相互作用的谐振子．即变量分离了．每个振子的质量为 1，其独特的频率为 ω_α．一个特定振子的运动方程是

$$\ddot{Q}_\alpha = -\omega_\alpha^2 Q_\alpha. \tag{8-58}$$

这意味着，每个模以其特有频率自由振动，而与其他任何模无关．比较式 (8-49) 和 (8-50) 与式 (8-51)，我们看到，C_β 的实部和 $-C_\beta\omega_\beta$ 的虚部恰好分别是 β 模的初始坐标 $Q_\beta(0)$ 和初始速度 $\dot{Q}_\beta(0)$．因此，这个复杂分子等价于独立谐振子的一个简单组合．

这组新坐标 Q_α 使我们能把系统描述为一组独立振子，我们把这组新坐标叫做**简正坐标**． 利用式 (8-57) 给出的拉氏量，我们可以把用简正坐标描述系统运动的路径积分写为

$$K = \int \exp\left[\frac{i}{\hbar}\sum_{\alpha=1}^{n}\int(\dot{Q}_\alpha^2 - \omega^2 Q_\alpha^2)dt\right] \cdot \mathscr{D}Q_1\mathscr{D}Q_2\cdots\mathscr{D}Q_n. \tag{8-59}$$

这个结果也可以用显明的代换 $q_j(t) = \sum_\alpha a_{j\alpha}Q_\alpha(t)$ 直接从式 (8-35) 获得． 这个指数就像经典情形一样简化，而 $\mathscr{D}q_1\cdot\cdots\cdots\mathscr{D}q_n = \mathscr{D}Q_1\cdot\cdots\cdots\mathscr{D}Q_n$ 顶多差一个常数因子．[因为坐标变换是线性的，所以系数行列式是常数．任何这类常数可以包含在路径积分 $\mathscr{D}Q_1(t)\mathscr{D}Q_2(t)\cdots$ 的归一化因子的定义之中．]

这种形式的路径积分可以断开成一些路径积分的乘积，即

$$K = \prod_{\alpha=1}^{n}\int\exp\left[\frac{i}{2\hbar}\int(\dot{Q}_\alpha^2 - \omega^2 Q_\alpha^2)dt\right]\mathscr{D}Q_\alpha, \tag{8-60}$$

其中每个路径积分只描述一个模，而每个模是一个简单的一维振子，我们已经得到了它的解．用这种方式就可以分析任何相互作用谐振子问题．

因为传播子的路径积分可以分开成许多路径积分的乘积，从而系统处于特定能态的波函数可以写为每个模的波函

数的乘积，正像在节 3-8 中讨论的那样.

如节 8-1 中所阐明的，每个分立模的波函数正比于 $\exp(iE_n t/\hbar)$，式中 E_n 是该模的能量. 于是这些波函数的乘积正比于 $\exp\left[(it/\hbar)\sum_n E_n\right]$. 由此得到：振子系统的总能量等于全部分立模的能量的和. α 模的能量是 $\hbar\omega_\alpha\left(m_\alpha+\frac{1}{2}\right)$，式中 m_α 是整数. 于是整个系统的能量是

$$E=\hbar\omega_1\left(m_1+\frac{1}{2}\right)+\hbar\omega_2\left(m_2+\frac{1}{2}\right)+\cdots+\hbar\omega_n\left(m_n+\frac{1}{2}\right),\tag{8-61}$$

其中 $m_1, m_2, \cdots\cdots$ 全是整数(包括零). 它们的所有互不相关的选择都是允许的，因为振子 1、振子 2、…的激发程度可能不同.

如果 $\phi_n(Q)$ 是第 n 个能级谐振子波函数[像式 (8-7) 中给出的那样]，则整个系统的波函数是

$$\phi_{m_1}(Q_1)\phi_{m_2}(Q_2)\cdots\phi_{m_n}(Q_n)=\prod_{\alpha=1}^{n}\phi_{m_\alpha}(Q_\alpha).\tag{8-62}$$

每个 $\phi_{m_\alpha}(Q_\alpha)$ 像式 (8-7) 中给出的一样，不过把 ω 换成 ω_α. 这样，我们用经典物理决定了简正模；用量子力学确定了简单谐振子的能级和波函数；两者结合起来，就给出多原子分子的本征函数和能级的完整解.

使用变换方程 (8-51)，可以把波函数用原坐标 $q_i(t)$ 表示出来. 例如，系统的最低能态的能量为 $(\hbar/2)\sum_{\alpha=1}^{n}\omega_\alpha$，其波函数为

$$\Phi_0=\prod_{\alpha=1}^{n}\exp\left(-\frac{Q_\alpha^2}{2\omega_\alpha}\right)=\exp\left(-\frac{1}{2}\sum_{\alpha=1}^{n}\frac{Q_\alpha^2}{\omega_\alpha}\right)$$

$$= \exp\left(-\frac{1}{2}\sum_{\alpha=1}^{n}\sum_{j=1}^{n}\sum_{k=1}^{n}\frac{a_{j\alpha}a_{k\alpha}q_j q_k}{\omega_\alpha}\right). \quad (8-63)$$

即波函数是二次型 $(-1/2)\sum_{j=1}^{n}\sum_{k=1}^{n}M_{jk}q_j q_k$ 的指数函数，式中矩阵元 M_{jk} 是

$$M_{jk}=\sum_{\alpha=1}^{n}\frac{a_{j\alpha}a_{k\alpha}}{\omega_\alpha}. \quad (8-64)$$

问题 8-2 证明：M矩阵是 v 矩阵的逆平方根．即证明：

$$\sum_{k=1}^{n}\sum_{l=1}^{n}M_{jk}M_{kl}v_{lm}=\delta_{jm}. \quad (8-65)$$

有可能某些频率 ω 是零．例如图 8-1 中所示，CO_2 分子的模 5 到模 9 全都具有零频率．它们相应于整个分子的平动或转动，对这种运动没有恢复力．正因为没有恢复力，一般来说，坐标 Q_α 很小的假设就不成立．必须更精确地分析平动和转动动能．由于这类运动与我们现在的讨论关系不大，我们将假设这些模和它们的坐标或者不存在，或者根本不受激发，于是我们只处理 $\omega\neq 0$ 的那些模．若对于特定 α 值，解 ω_α^2 出现负值(因此 ω 是虚的)，则对于这个模的运动来说，系统处于不稳定平衡态，例如铅笔竖立在其尖端的平衡．这时，运动就不是简谐的，而是指数发散的，并且坐标 Q_α 也不会总是很小．这样的情况与我们当前的讨论也是无关的，我们也将假设没有这种模．

8-4 一维晶体

简单模型　我们可以把晶体想像为以三维阵列延展开来的一个大的多原子分子．作为开始，我们可以先研究简单的，由相同原子处于相等间隔所组成的一维线，如图 8-2 所

示. 令每个原子的质量是 1，第 i 个原子离开其平衡位置的位移是 q_i. 假设运动限制于沿着阵列的线，即只有纵向运动. 其次，假设每个原子只与相邻的原子相互作用，其势为 $V(R)$，它与原子间分开的距离 R 有关.即我们假设这些原子是用一组弹簧连接在一起的. 平衡间距是使势有极小值的距离.我们将指定这个极小值是零.设 ΔR 是某特定位移与平衡位移之间的差. 我们可以用类似于 (8-32) 式的方式,把势展开成 ΔR 的幂级数. 我们只注意那些位移,它们是如此小,以致于这个展开式中所有高于二阶的项都可以略去. 在第 i 和第 $i+1$ 个原子之间，离开平衡间距的改变是 $q_{i+1}-q_i=\Delta R_{i,i+1}$. 我们将把势对位移的二次导数叫做 ν^2 (对于线中所有原子都是一样的). 于是,与此位移相联系的势能是

$$V_{i,i+1}=\frac{1}{2}\nu^2(q_{i+1}-q_i)^2, \qquad (8\text{-}66)$$

而拉氏量可以写为

$$L=\sum_{i=1}^{N}\frac{1}{2}\dot{q}_i^2-\sum_{i=1}^{N-1}\frac{\nu^2}{2}(q_{i+1}-q_i)^2. \qquad (8\text{-}67)$$

若第一个和最后一个原子是不连结的，则势能表达式中 $i=N$的项必须略去.

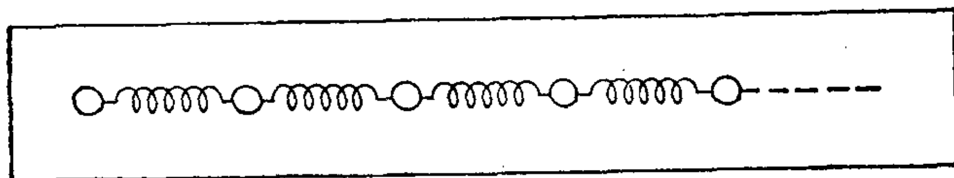


图 8-2 一维"晶体"模型，有质量的粒子沿一根线均匀分布，弹簧连接着相邻的粒子

根据此拉氏量，原子沿这条线的运动方程是 (对除端点 $i=1$ 和 $i=N$以外所有 i)

$$\ddot{q}_i=\nu^2[(q_{i+1}-q_i)-(q_i-q_{i-1})]. \qquad (8\text{-}68)$$

端点粒子必须另外考虑，对大多数问题来说，这仅是一个不重要的麻烦.通常我们关心的是大块固体的总体性质，而不想涉及表面效应或边界效应. 事实上，在这种情况下，所想求到的主要结果与实际边界条件无关(例如，无论端点原子是自由的或是束缚的等). 为了避开这个问题，理论物理学家们的办法是，假设一组特殊简单的边界条件，称为周期性边界条件，于是在分析过程中，不要求特殊考虑这些端点. 遗憾的是，这些特殊边界条件在实际中即使出现也是稀少的，但对于和边界效应无关的现象，上述假设还是有用的.

这个假设的思想是，设想原子链越过 N，而且第 $N+i$ 个原子的位移总是精确地等于第 i 个原子的位移. 于是边界条件为

$$q_{N+1}=q_1,\ \dot{q}_{N+1}=\dot{q}_1. \tag{8-69}$$

若原子链像珍珠项链一样是圆周，则上述边界条件可能是对的. 然而在三维空间，没有相应的图象来表示这种边界条件，因此，必须承认这完全是人为的.

从下面的考虑可以看出这个特殊边界条件的价值之所在 .大多数常见的终结原子链的方式（如把最后一个原子系在硬墙上，或让最后一个原子自由等等)会反射任何凡是在这个线上行进的波. 仅当最后一个原子系在另一个有全同特性的原子链上时，才不会发生这种反射. 于是，这种边界条件类似于把一个传播线连结一个特别阻抗，以避免反射. 这个特别阻抗等价于另一根无限长的线.在目前情况下，我们把原子链的两端系在一起便可做到这点. 我们所以把这个边界条件称为周期性的，因为链中 k 点发生的任何事情都会在 $N+k$ 点，$2N+k$ 点…等一再重复. 有了这种边界条件，描述原子运动的式(8-68)对所有原子都成立.

解经典运动方程　设位移 q 以频率 ω 周期变化. 于是

我们必须解

$$\omega^2 q_j = \nu^2(q_{j+1} - 2q_j + q_{j-1}). \tag{8-70}$$

可以把这组方程写成行列式．而且事实上可以用数学理论来解如此得到的行列式方程．不过这只是意味着可以直接解此方程，并且用那种方式更容易些．

我们将只在 $\sqrt{-1}$ 意义下使用符号 i，而不用它做角标．解有下述形式：

$$q_j = Ae^{i(j\beta-\omega t)} = a_j e^{-i\omega t}, \tag{8-71}$$

其中 β 是取分立值的常数． 将其代入式 (8-70) 便可证明它是解．频率由下式给出：

$$\omega^2 = \nu^2(e^{i\beta} - 2 + e^{-i\beta}) = 4\nu^2 \sin\frac{\beta}{2}. \tag{8-72}$$

此式用 β 给出了 ω 的值，但并不是所有 β 值都是允许的．周期边界条件意味着 $\beta = 2\pi\alpha/N$，式中 α 是整数 (0、1、2、…、$N-1$)． $\alpha=0$ 的情况恰是平移，如果需要可以去掉它．而且，$\alpha = N+\alpha'$ 给出的情况与 α' 给出的情况是相同的．于是对任何特定选择的 α，我们有频率

$$\omega_\alpha = 2\nu \sin\frac{\pi\alpha}{N}, \tag{8-73}$$

第 j 个坐标在此频率的振幅是

$$a_{j\alpha} = A\exp\left(\frac{i}{N}2\pi\alpha j\right). \tag{8-74}$$

上述方程中确定的常数 $a_{j\alpha}$ 是复数．组合 α 和 $-\alpha$（或者说是 α 与 $N-\alpha$）的解可以使其变成实数．然而让它们保留复数形式更为方便．但将正负 α 值都考虑是方便的，例如，若 N 是奇数，则考虑 α 从 $(-1/2)(N-1)$ 到 $(1/2)(N-1)$ 的区域，而不是从 0 到 $N-1$ 的区域．

在链中原子的相对位移与 α 的大小有关．图 8-3 表示了

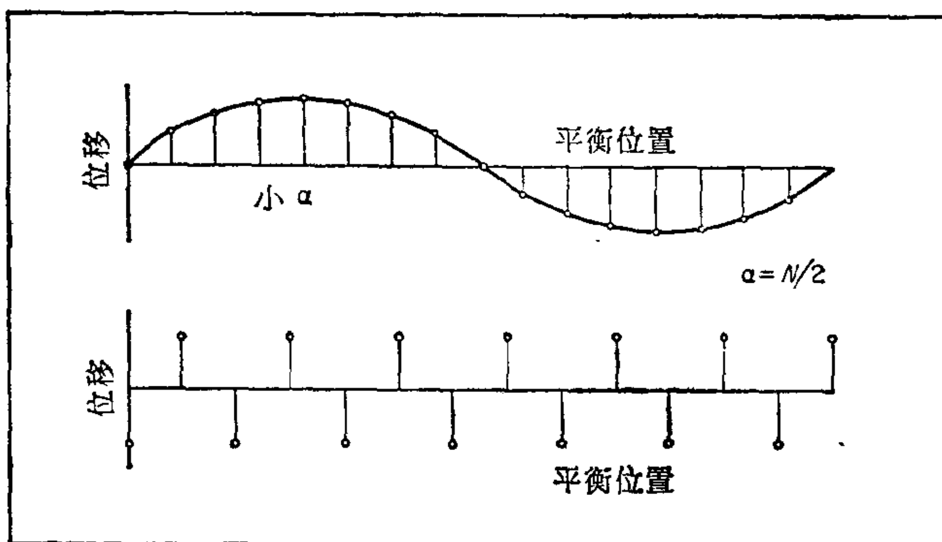


图 8-3 图中画出了原子沿线的位移，在这儿它是纵坐标，是相对于沿横坐标等间距分布的平衡位置 i 而言的． 在上面的情况中，波长比原子间距长很多（α 很小）．在下面的情况中，$\alpha = N/2$，位移不再表现为平滑的正弦波

两种 α 值的情况：一种是 α 值很小，另一种是 $\alpha = N/2$.

尽管各个常数 $a_{j\alpha}$ 的相对大小由式 (8-74) 确定，而其绝对大小取决于常数 A，仍是任意的．我们用类似于式 (8-48) 的归一化方程来确定它们．这样来选择 A，使

$$\sum_{j=1}^{N} a_{j\alpha}^{*} a_{j\beta} = \delta_{\alpha\beta} \tag{8-75}$$

成立，这意味着

$$A = \frac{1}{\sqrt{N}}. \tag{8-76}$$

我们现在该写下各种模的简正坐标的表达式：

$$Q_{\alpha} = \sum_{j=1}^{N} a_{j\alpha} q_j = \sum_{j=1}^{N} \frac{q_j}{\sqrt{N}} \cdot \exp\left(\frac{i}{N} 2\pi\alpha_j\right), \tag{8-77}$$

其中 $q_j = \sum_{\alpha=1}^{N} c_{\alpha} a_{j\alpha} \exp(-i\omega_{\alpha} t)$，这类似于式(8-42)．这些坐

标也是复数；不过我们可以确保，由它们导出的拉氏量是实的，拉氏量的形式可写成

$$L = \frac{1}{2}\sum_{\alpha=1}^{N}(\dot{Q}_\alpha^*\dot{Q}_\alpha - \omega_\alpha^2 Q_\alpha^* Q_\alpha). \tag{8-78}$$

也许对这里使用的复数坐标 Q 要解释几句．因为物理坐标 q_j 是实的，于是式(8-77)意味着 $Q_\alpha^* = Q_{-\alpha}$，所以尽管为了确定每个复坐标 O_α 确实需要两个实数，而确定全部 Q_α 却只需要 N 个独立的实数．若愿意用实坐标，也可以不用 Q_α 而用下述式子定义的两个实量作为坐标：

$$Q_\alpha = (Q_\alpha^c - iQ_\alpha^s)\frac{1}{\sqrt{2}},$$

$$Q_\alpha^c = \frac{1}{\sqrt{2}}(Q_\alpha + Q_{-\alpha}), \tag{8-79}$$

$$Q_\alpha^s = \frac{i}{\sqrt{2}}(Q_\alpha - Q_{-\alpha}), \tag{8-80}$$

但现在 α 值的变化区域只能从 0 到 $N-1$．于是像动能那样的项用实坐标变量表示为

$$\frac{1}{2}[(\dot{Q}_\alpha^c)^2 + (\dot{Q}_\alpha^s)^2] = \dot{Q}_\alpha\dot{Q}_{-\alpha} = \dot{Q}_\alpha\dot{Q}_\alpha^*. \tag{8-81}$$

[在式(8-78)中出现 1/2 因子是由于我们对所有正负 α 求和，因此每一项计算了二次，$Q_{-\alpha}^* Q_{-\alpha} = Q_\alpha Q_\alpha^*$.] 因此以前推导的实量二次表达式现在表示为一个复量和它的复数共轭的乘积[例如式(8-75)].

问题 8-3 证明，Q_α^c 和 Q_α^s 是简正坐标，然而它们分别表示驻波 $\sqrt{2}\cos(2\pi\alpha j/N)$ 和 $\sqrt{2}\sin(2\pi\alpha j/N)$，即(若 N 是奇数)

$$q_j = \sum_{\alpha=0}^{\frac{1}{2}(N-1)} Q_\alpha^c \sqrt{2}\cos\frac{2\pi\alpha j}{N} + \sum_{\alpha=0}^{\frac{1}{2}(N-1)}$$

$$\cdot Q_\alpha^s \sqrt{2} \sin \frac{2\pi\alpha j}{N}. \tag{8-82}$$

问题 8-4 从用实变量 Q_α^s 和 Q_α^s 表示波函数开始，证明式(8-78)中拉氏量对应的基态波函数可以写为

$$\Phi = A \exp\left(-\frac{1}{2} \sum_{\alpha=0}^{N} \frac{Q_\alpha^* Q_\alpha}{\omega_\alpha}\right), \tag{8-83}$$

其中 A 为常数.

问题 8-5 包含同一波函数作为初末态的跃迁元称为**期待值**[1]. 于是对于式(8-83)中的基态 Φ, F 的期待值是

$$\langle\Phi_0|F|\Phi_0\rangle = \int\cdots\int \Phi_0^* F \Phi_0 dQ_0 dQ_1 \cdots dQ_N. \tag{8-84}$$

证明下面的期待值是正确的:

$$\begin{aligned}
&\langle\Phi_0|Q_\alpha|\Phi_0\rangle = \langle\Phi_0|Q_\alpha^*|\Phi_0\rangle = 0, \\
&\langle\Phi_0|Q_\alpha^2|\Phi_0\rangle = \langle\Phi_0|Q_\alpha^{*2}|\Phi_0\rangle = 0, \\
&\langle\Phi_0|Q_\alpha^* Q_\alpha|\Phi_0 = \frac{1}{2\omega_\alpha}\langle\Phi_0|1|\Phi_0\rangle, \\
&\langle\Phi_0|Q_\alpha^* Q_\beta|\Phi_0\rangle = 0 \qquad 若\ \alpha \neq \beta.
\end{aligned} \tag{8-85}$$

这样，用简正坐标写成的拉氏量使我们把系统化成一组独立简谐振子. 解的量子力学部分由直接方法得到，这个方法在多原子分子情形中已经使用过. 需知道的也就只是独立简谐振子的量子力学解.

问题 8-6 证明常数 $a_{j\alpha}$ 仍旧相同，即使耦合不只是与相邻原子耦合，而是以强度 λ_k 延伸到第 k 个原子. 设当 k 大时 λ_k 下降足够迅速，找出当这种耦合存在时频率 ω_α 的值；此时势能不是由式(8-66)给出，而是由一个类似的式子给出，但它包括了所有原子对之间的相对位移，每一个乘以适当的 λ_k，即 $V = (\nu^2/2)\sum_k \sum_j \lambda_k (q_{k+j} - q_j)^2$.

---

1) 将此期待值的定义与节 5-3 特别是式(5-46)所给出的算符的期待值定义比较.

8-5 连续近似

这里我们已经确定了某种特殊模式，其中每个原子以一定位相振动，线上相邻原子间有一定位相差. 有一个振荡波通过原子线. 如果相邻原子间的位相差小，那么这个波长就长.

特别重要的是长波模中原子的性质. 若波长远远超过了原子的间距,则这个间距是不重要的. 在这种情况下,运动可以相当好地由虚构"连续介质"的概念来描述. 原子链可由某一具有一定平均性质的连续杆代替,诸如每单位长度的质量 $\rho = 1/d$ (记得我们已经指定每个原子质量为 1). 更实际一点，一根真实的杆实际上是一系列分立的原子集合. 这一节中,我们将阐述连续近似,其中原子链由连续线代替.

对于特定运动模，相邻原子间的相差是 $2\pi\alpha/N$，因此，一个波长包括了 N/α 个原子，或者若 d 是相邻原子之间的平衡间距,则波长 $\lambda = Nd/\alpha$. 波数是

$$k = \frac{2\pi}{\lambda} = \frac{2\pi\alpha}{Nd}. \tag{8-86}$$

稍为改变一下记号，可使波的概念在运动的数学表达式中更为清楚. 我们将用 k 的值而不是 α 的值来标记每个模. 于是对模 α 的求和就是对分立的 k 值求和. 这些值是整数乘以 $2\pi/L$，式中 $L = Nd$ 是弦的长度. 设 $x_j = jd$ 是第 j 个原子的平衡位置. 于是描述原子运动的方程变为

$$a_{jk} = \frac{1}{\sqrt{N}} e^{ikx_j}, \tag{8-87}$$

$$Q_k = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{j=1}^{N} q_j e^{ikx_j}, \tag{8-88}$$

$$q_i = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{k=1}^{N} Q_k e^{-ikx_i}, \qquad (8\text{-}89)$$

以及

$$\omega_k = 2\nu \sin \frac{kd}{2}. \qquad (8\text{-}90)$$

现在我们假设原子间距比这些扰动变化的范围小得多. 用我们已经定义过的符号,这个情况可用 $kd \ll 1$ 来描述.若定义乘积 $\nu d = c$, 则由于 kd 小, 我们有 $\omega \simeq kc$. 在这种情况, 我们可以认为坐标 q_i 是沿原子线位置的函数. 即可以像图 8-3 中所表明的那样来描述第 i 个原子的位移. 对于长波,位移 $q(x_i)$ 和 $q(x_i+1)$ 几乎相等, 我们可以认为函数 $q(x)$ 是一个平滑连续函数,它把位移定义为沿着原子线位置的函数. 正则坐标 Q_k 是 $q(x)$ 的傅里叶变换,即式(8-88)可由下式代替:

$$Q(k) = \frac{\sqrt{N}}{L} \int_0^L q(x) e^{ikx} dx. \qquad (8\text{-}91)$$

这种代替的根据是下述近似关系:

$$\sum_{j=1}^{N} (\quad)_j \simeq \frac{N}{L} \int_0^L (\quad) dx, \qquad (8\text{-}92)$$

当分立点的间距变得越来越小时,上述关系就越来越正确.

类似关系

$$\sum_{k=1}^{N} (\quad)_k \simeq \frac{L}{2\pi} \int_0^{2\pi/d} (\quad) dk \qquad (8\text{-}93)$$

导致了逆变换

$$q(x) = \frac{L}{2\pi\sqrt{N}} \int_0^{2\pi/d} Q(k) e^{-ikx} dk. \qquad (8\text{-}94)$$

为了使这些量具有更直接的物理意义,令 u_i 为第 i 个原子的实际位移. 即 $q_i = \sqrt{m}\, u_i$, 式中 m 是一个原子的质量,

它等于 ρd. 令 U 是 u 的傅里叶变换：

$$U(k) = \int_0^L u(x) e^{ikx} dx, \tag{8-95}$$

而逆变换是

$$u(x) = \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty} U(k) e^{-ikx} dk. \tag{8-96}$$

于是新的简正坐标是 $U(k)$，它与从前的简正坐标 $Q(k)$ 的关系为

$$U(k) = \sqrt{\frac{mL}{N}}\, Q(k). \tag{8-97}$$

借助于式 (8-92) 可以得到用 $u(x, t)$ 表示的动能为

$$\text{K.E.} = \frac{1}{2}\int \rho \left(\frac{\partial u}{\partial t}\right)^2 dx. \tag{8-98}$$

为确定完全用新变量表示的位能，我们必须把两个相邻原子位移的差表示成位置的连续函数. 应用连续近似，我们可以写下

$$\begin{aligned} q_{i+1} - q_i &= \sqrt{m}\, [u(x_{i+1}, t) - u(x_i, t)] \\ &\simeq d\sqrt{m}\, \frac{\partial u}{\partial x}. \end{aligned} \tag{8-99}$$

这意味着势能是

$$\begin{aligned} V &= \frac{\nu^2 d^2}{2}\frac{m}{d}\int_0^L \left(\frac{\partial u}{\partial x}\right)^2 dx \\ &= \frac{\rho c^2}{2}\int_0^L \left(\frac{\partial u}{\partial x}\right)^2 dx. \end{aligned} \tag{8-100}$$

在上式中，我们已经使用了常数 $c = \nu d$. 实际上这个常数是弹性的度量. 我们可以用下述方式从物理上定义它：设我们把原子线拉长，它原来长 L，现在伸长一部分，比率为 ε，即新长度为 $L(1+\varepsilon)$. （我们考虑静态伸长，不是振动.）这

意味着，我们使每一对原子间的距离变为 $d(1+\varepsilon)$，而不是 d. 于是相邻原子位移的差为

$$q_{i+1}-q_i=\varepsilon d\sqrt{m}. \tag{8-101}$$

应用式(8-66)，这意味着，此拉伸带给弦的势能是

$$V=\frac{\nu^2}{2}\varepsilon^2 d^2 mN=\frac{\rho c^2}{2}\varepsilon^2 L. \tag{8-102}$$

因此，在小 ε 的极限情况下，拉伸弦所需的力是

$$\frac{V}{\varepsilon L}=\rho c^2\varepsilon. \tag{8-103}$$

上式给出弦中的应力，而应变(单位长度伸长)当然是 ε. 这样，我们有

$$\frac{\text{应力}}{\text{应变}}=\rho c^2=\text{弹性常数}. \tag{8-104}$$

综合式(8-98)和(8-100)，我们可以构成拉氏量:

$$L=\frac{\rho}{2}\int\left(\frac{\partial u}{\partial t}\right)^2 dx-\frac{\rho c^2}{2}\int\left(\frac{\partial u}{\partial x}\right)^2 dx. \tag{8-105}$$

我们所考虑的基本模具有形式 $\exp(ikx)$，简正坐标是 $U(k,t)$. 读者可以证明，用这些简正坐标能够把拉氏量表示为

$$L=\frac{\rho}{2}\int\left[\frac{\partial U(k,t)}{\partial t}\right]^2\frac{dk}{2\pi}-\frac{\rho c^2}{2}\int k^2U^2(k,t)\frac{dk}{2\pi}. \tag{8-106}$$

我们可以把这个拉氏量描述的系统考虑为一组谐振子的集合，每个 k 的值对应一个振子. 在目前的连续近似中，k 是有无限多值的连续变量. 我们可以再引入分立原子的图象，只要记住，对 dk 的积分实际上是对分立的 k 值的求和，其中各个分立的 k 值互相间隔 $2\pi/L$，L 是弦的长度，这个值的数目等于弦中原子的个数.

我们可以用寻找到作用量积分 $\int_0^T L\,dt$ 的极值的方法，求得用连续变量表示的运动方程．使用式(8-105)给出的 L 形式，得到的运动方程为

$$\rho \frac{\partial^2 u}{\partial t^2} = \rho c^2 \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} \quad . \tag{8-107}$$

按照式(8-99)所表明的论证途径可见，这个方程类似于以前推导出来的运动方程(8-68)．方程(8-107)的解为

$$u = e^{-i\omega t} a(x), \tag{8-108}$$

它与式(8-71)类似，其中

$$-\omega^2 a = c^2 \left(\frac{da}{dx}\right)^2 \tag{8-109}$$

与式(8-70)相似，而

$$a(x) = e^{ikx} \tag{8-110}$$

又与式(8-74)类似．

综合式(8-109)和(8-110)可见，$\omega = kc$．这与式(8-90)相类似，而且事实上，在小 k 的极限情况，式(8-90)就化为这个关系式．

用式(8-110)给出的 a 值，式(8-108)所描述的运动是以速度 c 运动的传输波．这就是说，c 是沿原子线运动的声速．实际上，一个真实系统表现出色散；即 ω 并不正比于 k．对于波长与原子间距同一量级的情形，这种不成正比的关系变得很重要，正如式(8-90)表明的那样．

8-6 原子线的量子力学

弦中原子的性质可以用运动的模式来描述．每个模是一谐振子．任何特定模的能态由其量子数确定．每个模由其波数或其频率所确认．频率为 ω 的模可以有能量值 $\hbar\omega/2$、$3\hbar\omega/2$、$5\hbar\omega/2$、…，或说比其基态能量 $\hbar\omega/2$ 高 0、$\hbar\omega$、$2\hbar\omega$、…．

相应于这些情形，我们说，存在着 0、1、2、…个波数为 k（或说频率为 ω）的声子.

有可能同时激发几个不同的模. 例如，可能有：(1)波数 k_1 的模激发到基态之上第一个能级；(2) 波数 k_2 的模也激发到第一个能级上；(3) 波数 k_3 的模激发到基态之上第二个能级. 于是整个系统的状态的能量高于基态的总量为 $\hbar(\omega_1+\omega_2+2\omega_3)$. 我们应该说，存在四个声子，一个声子的波数为 k_1，另一个声子的波数为 k_2，还有二个声子的波数为 k_3.

整个系统的基态能量为

$$E_{gnd}=\sum_k \frac{\hbar\omega_k}{2}. \tag{8-111}$$

应用连续近似并令 $\omega=kc$，上式变成

$$E_{gnd}=\frac{L}{2\pi}\int_0^{k_{max}} \frac{\hbar kc}{2}\,dk. \tag{8-112}$$

我们注意到，若对 k 积分的上限 k_{max} 变成无限大，则积分发散. 然而，我们在这个表达式中已经使用过的形式 $\omega=kc$ 只对长波(即小 k 值)成立.

我们可以用关于 ω 的正确表达式更好地来确定基态能量，并对 k 的积分建立一个合理的上限. 这样，使用 ω_k 的式(8-90)可以把基态能量写为

$$E_{gnd}=\sum_{k=-k_{max}}^{k=k_{max}} \frac{\hbar}{2}\nu\sin\frac{kd}{2}, \tag{8-113}$$

其中

$$k_{max}=\frac{2\pi}{d}\ . \tag{8-114}$$

式(8-113)可再写为

$$\sum_{n=-N/2}^{n=N/2} \hbar\nu \left| \sin\frac{\pi n}{N} \right| = 2\hbar\nu \mathrm{Im}$$

$$\cdot \sum_{n=0}^{N/2} \exp\left(\frac{i}{N}\pi n\right). \tag{8-115}$$

N很大时，这个结果可以近似为

$$E_{\text{gnd}} = 2\hbar c L \frac{1}{\pi d^2}. \tag{8-116}$$

这个结果表明，这个能量正比于弦长，而表面上看，当间距 d 趋近于零时，这个能量没有极限．即连续介质的基态能量为无限大．当然，真实物质的能量是有限的．

不测量总能量而测量超过基态能量的那部分能量是非常方便的．对比有两点理由：(1) 实际上，基态能量是不知道的，在所研究的物理问题中通常意义不大．例如，实际的基态能量包括与原子相联系的电子的全部能量．(2) 当仅处理只有长波激发的问题时，连续近似非常有用，它对激发能量给出的结果却不成立，因为它忽略了间距 d（即将 d 处理为 0）．因此，我们要想使用连续近似，就一定要避开必须计算基态能量的问题．

8-7 三维晶体

在真实的三维晶体和我们已经考虑过的一维例子之间没有原则差别． 然而，在三维情况详细计算各种模的频率往往要困难得多．可以得到一些用波数 $\mathbf{k}$ 表示的结果，$\mathbf{k}$ 现在是矢量，其分量为 k_x、k_y、k_z．用这些分量写出频率一般是非常复杂的．由于可能有各种极化（振动方向），对于每个 $\mathbf{k}$ 值，解的数目多于 1． 而且实际晶体常常不是由等间距排列的原子组成的阵列，而是单胞的阵列，每个单胞由一群按某种特征几何排列的原子组成．如果在这种单胞中有几个（例如 p 个）原

子(这个例子可以用一维近似作例证说明)，那么对于每个 $\mathbf{k}$ 值就有 $3p$ 个频率.

在三维晶体中,我们仍能利用连续近似得到一些好处.在这个近似中，晶体的真实点阵结构一般表现为在不同方向上有某种性质不同.（例如,各向异性的可压缩性). 点阵的对称性由弹性常数的对称性来反映. 而且基本的模具有振动方向(极化方向),它们不一定是平行于或垂直于波的传播方向.

对目前的讨论，我们将假设，我们涉及的物质在所有方向上的弹性常数相同.（一般讲，对任何晶体，甚至对称性与立方晶体一样的晶体，这个假定都不一定对.)于是有纵波和横波两类. 这两类波的速度不同,我们将用符号 c_L 表示纵波速度,用 c_T 表示横波速度. 每个 $\mathbf{k}$ 对应着三个模. 其中之一具有频率 $\omega_L = c_L k$（式中 k 是 $\mathbf{k}$ 的绝对大小). 根据假设，没有方向效应,所以频率只是波数绝对大小的函数,并不取决于波数的特定分量. 有两个横模（即原子运动方向垂直于波的运动方向的模),它们的频率都是 $\omega_T = c_T k$.

每一个单个的模,而且包括每一个单个极化方向,其性质都像一个独立的振子.

设我们处理的晶体体积为 V. 让我们计算波数位于 k 空间内以 $\mathbf{k}$ 点为心的体积元 $d^3\mathbf{k} = dk_x dk_y dk_z$ 内的模的数目. 设晶体为长方体,其边长为 L_x、L_y、L_z. 使用一维例子中得到的结果看到, k_x 的分立值间距为 $2\pi/L_x$. 于是在长为 dk_x 的区域内有 $dk_x L_x/2\pi$ 个分立的 k_x 值. 把同样的论述用于其他方向,我们发现, 在间隔 $d^3\mathbf{k}$ 内包含分立 $\mathbf{k}$ 值的数目是

$$\frac{dk_x dk_y dk_z}{(2\pi)^3} L_x L_y L_z = \frac{d^3\mathbf{k}}{(2\pi)^3} V. \qquad (8\text{-}117)$$

对于任何形状的晶体可以得到同样的结果（在大晶体的根限情况).

对于一般情形，正如我们叙述过的，模频率 ω_k 是 $\mathbf{k}$ 的非常复杂的函数，有几个分支(即对应于同一个 $\mathbf{k}$ 有多个值)，不过确定了它是经典物理的问题；于是，描述基本模的简正坐标和这些模中振动的形式都是已知的. 那时，量子力学问题就简化为解一组简单的振子，并容易计算出所有性质. 每个模的激发叫做声子的激发.

作为非常简单的特例，我们将考虑各向同性固体中的纵模振动(即声波，特别是纵声波). 如在一维例子中所做的一样，我们可以从晶体原子是分隔开的情况入手，然后过渡到长波极限(即采用连续近似).

完整的解题过程将显示出全部色散效应、复分支和横波. 这是非常有意义的课题. 然而，为了得到正确的量子力学连续近似形式，并不需要完成所有的步骤；可以直接利用经典物理的若干结果. 由离散分隔的质量点开始过渡到长波极限，整个程序在量子力学中和在经典物理中一样都是成立的和有用的. 拉氏量有相同的形式，只要加一项限制，即只要势能可以相当好地表示为位移的二次函数. 量子力学方法与经典方法的结果相似，因为这个程序只是由各种线性变换组成的，例如，按照一定的近似(如连续近似)变换到简正坐标. 这些变换和近似在量子力学中可以做得和经典物理中一样精确.

由经典物理推导方程的步骤如下. 设 $u(\mathbf{r}, t)$ 表示粒子的位移，粒子的平衡位置是 $\mathbf{r}$. 假设我们研究的是长波区域，因此连续近似是适用的. 平面波模最容易用下式给出的傅里叶变换描述：

$$\mathbf{U}(\mathbf{k}, t) = \int_V \mathbf{u}(\mathbf{r}, t) e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} d^3\mathbf{r}, \tag{8-118}$$

其中 $\mathbf{r}$ 是空间矢量，其分量为 x、y、z. 各个模的简正坐标取决于 $\mathbf{U}$ 的方向和矢量 $\mathbf{k}$ 方向之间的关系. 即矢量 $\mathbf{U}$ 的坐标

$U_x(\mathbf{k}, t)$ 不一定表示简正模. 对于各向同性物质,特定 $\mathbf{k}$ 的三个模有如下简正坐标:

$$U_1(\mathbf{k},t) = \frac{\mathbf{k} \cdot \mathbf{U}}{k} \tag{8-119}$$

(即 $\mathbf{U}$ 在 $\mathbf{k}$ 方向上的分量)以及

$$U_2(\mathbf{k}, t) = \mathbf{e}_1 \cdot \mathbf{U}, \tag{8-120}$$

$$U_3(\mathbf{k}, t) = \mathbf{e}_2 \cdot \mathbf{U}, \tag{8-121}$$

其中 $\mathbf{e}_1$ 和 $\mathbf{e}_2$ 是两个既垂直于 $\mathbf{k}$ 又互相垂直的单位矢量. 在目前的研究中，我们将只注意动能和势能中由式(8-119)给出的纵模部分,即忽略横振动.

使用经典物理的结果,纵模的拉氏量可以写为

$$L = \frac{\rho}{2} \iiint \left\{ \left[\frac{\partial U_1(\mathbf{k}, t)}{\partial t} \right]^2 - c^2 k^2 [U_1(\mathbf{k}, t)]^2 \right\} \frac{d^3\mathbf{k}}{(2\pi)^3}. \tag{8-122}$$

其中我们已经引入了声速 $c = \omega/k$, 它是传播方向的函数.这是一维例子的直接推广. 用原变量 $\mathbf{u}$ 表示,这个拉氏量为

$$L = \frac{\rho}{2} \iiint \left[\left| \frac{\partial \mathbf{u}}{\partial t} \right|^2 - c^2 (\nabla \cdot \mathbf{u})^2 \right] d^3\mathbf{r}. \tag{8-123}$$

这个式子右边第一项是动能，由一半质量乘以速度的平方给出. 第二项是压缩能,由 $\nabla \cdot \mathbf{u}$ 给出;后者是压缩形变.这里没有包括垂直形变能,因为我们没有考虑横向弹性波.

拉氏量相对于 $\mathbf{u}$ 的变分产生经典运动方程:

$$\frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \mathbf{u}}{\partial t^2} = -\nabla(\nabla \cdot \mathbf{u}). \tag{8-124}$$

若我们定义压缩形变函数等于 $\mathbf{u}$ 的散度:

$$\phi = \nabla \cdot \mathbf{u}, \tag{8-125}$$

于是我们有

$$\frac{1}{c^2}\frac{\partial^2\phi}{\partial t^2}=-\nabla^2\phi, \tag{8-126}$$

这是经典波动方程.

应用传播子 $\exp(i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r})$ 对式(8-124)进行傅里叶变换，再取平行于 $\mathbf{k}$ 的分量，得

$$-\frac{1}{c^2}\frac{\partial^2 U_1}{\partial t^2}=k^2U_1. \tag{8-127}$$

这是单个谐振子的方程，它表明，$U_1(\mathbf{k},t)$ 确实是简正坐标.

由式(8-123)给出的拉氏量容易得到量子力学结果. 此问题中模的能级为高出基态 $n\hbar(kc)$ 的能级. 让我们找出由一固定的初始坐标组 $\mathbf{u}(\mathbf{r},0)$ 到给定的终了坐标组 $\mathbf{u}(\mathbf{r},T)$ 的几率幅:

$$\begin{aligned}&K[\mathbf{u}(\mathbf{r},T),T;\mathbf{u}(\mathbf{r},0),0]\\&=\int\exp\left\{-\frac{i\rho}{2\hbar}\int_0^T\int_0^{L_x}\int_0^{L_y}\int_0^{L_z}\left[\left|\frac{\partial\mathbf{u}}{\partial t}\right|^2\right.\right.\\&\qquad\left.\left.-c^2(\nabla\cdot\mathbf{u})^2\right]d^3\mathbf{r}\,dt\right\}\mathscr{D}^3\mathbf{u}(\mathbf{r},t).\end{aligned} \tag{8-128}$$

式(8-128)中的路径积分是对路径 $\mathbf{u}(\mathbf{r},t)$ 进行的，这个路径是由矢量 $\mathbf{r}$ 的三个分量以及 t 确定的.在起点和终点，函数 $\mathbf{u}(\mathbf{r},t)$ 都有给定的形式，这当然应由问题的条件决定. 这是我们原来路径积分概念的有意义的推广. 到目前为止，我们已经处理过的被积函数是一个变量 t 的一个（或许是少数几个）函数 $x(t)$ 的泛函，我们已经完成了遍及所有这种路径(或函数)的积分. 现在必须积分 $\mathbf{u}(\mathbf{r},t)$ 的泛函，而 $\mathbf{u}(\mathbf{r},t)$ 是四个变量 x、y、z、t 的函数，完成遍及这个函数所有值的路径积分. 因为这个被积函数仍然是高斯型泛函，所以我们可以用以前曾描述过的正规技术来完成它.

解这个路径积分的第一步是寻找一条路径，能导致在指

数上出现的积分取稳定值，它满足式 (8-123)，或更方便地，它满足式 (8-126) 给出的波动方程. 我们必须加上在时刻 $t=0$ 和 $t=T$ 所要求的边界条件. 满足这边界条件不是一个困难问题;然而,它与经典物理中的通常问题稍有差别，在经典问题中,一般给出了 $t=0$ 时刻的坐标及其导数，即 $\mathbf{u}(\mathbf{r}, 0)$ 和 $(\partial \mathbf{u}/\partial t)_{t=0}$.

我们可以沿这条路线去解决问题. 然而从前面的例子已知: 在进行路径积分之前先变换到简正坐标则更为容易. 这类变换给出

$$K=\int_{U_1(0)}^{U_1(T)} \exp\Big[-\frac{i\rho}{2\hbar}\sum_{k'}$$

$$\cdot\int(\dot{U}_1^2-k^2c^2U_1^2)\,dt\Big]\mathscr{D}U_1(\mathbf{k},t), \qquad (8\text{-}129)$$

其中边界值由下式给出:

$$U_1(T)=U_1(\mathbf{k},T)=\frac{\mathbf{k}}{k}$$

$$\cdot\iiint e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}\mathbf{u}(\mathbf{r},T)\,d^3\mathbf{r}, \qquad (8\text{-}130)$$

$$U_1(0)=U_1(\mathbf{k},0)=\frac{\mathbf{k}}{k}$$

$$\cdot\iiint e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}\mathbf{u}(\mathbf{r},0)\,d^3\mathbf{r}.$$

这又是一个较简单的路径积分类型，其路径只用一个变量 t 描述. 因为这个路径积分可以写成许多路径积分的乘积，其中每一个确定一个简正模的运动,所以我们发现,我们已经解决了这个问题. 结果是[参看式 (8-10)]

$$K=\prod_{\mathbf{k}}\left(\frac{\rho kc}{2\pi i\hbar\sin kcT}\right)^{1/2}$$

$$\cdot \exp\left(\frac{i\rho kc}{2\hbar \sin kcT}\{[U_1^2(\mathbf{k},T)+U_1^2(\mathbf{k},0)]\right.$$

$$\left.\cdot \cos kcT - 2U_1(\mathbf{k},T)U_1(\mathbf{k},0)\}\right). \qquad (8\text{-}131)$$

遍及 $\mathbf{k}$ 分量的乘积中，例如 x 分量取值为 $2\pi n_x/L_x$，式中 n_x 是从 0 到 $N=L_x/d$ 的整数。这里，d 是原子间距，而我们已经假设过，所研究的固体边长为 L_x, L_y, L_z。当然，连续近似意味着原子间距为零，这就会得到：这个乘积是无界的。然而我们不考虑这个问题，而只注意表明与初始坐标、终了坐标有关系的那些项的形式。于是略去式 (8-131) 中乘在指数项前的根式，我们可以把此式近似写为

$$K \sim \exp\frac{i}{2\hbar}\iiint kc\{[U_1^2(\mathbf{k},T)+U_1^2(\mathbf{k},0)]\cos kcT$$

$$-2U_1(\mathbf{k},T)U_1(\mathbf{k},0)\}(\sin kcT)^{-1}\frac{d^3\mathbf{k}}{(2\pi)^3}. \qquad (8\text{-}132)$$

在这个最后结果中包含了几率幅与边界值 $U_1(\mathbf{k},0)$ 和 $U_1(\mathbf{k},T)$ 的关系。对于任意选择的这些函数（而它们又转而取决于 $\mathbf{u}(\mathbf{r},0)$ 和 $\mathbf{u}(\mathbf{r},T)$，如式 (8-130) 所示），式(8-132) 中积分可以形式上完成，并获得最后答案。用这种方式，可以回答有关系统量子力学性质的所有问题，至少在原则上是这样。

8-8 量子场论

假设我们处理的波或模由连续函数来描述，比如 $\mathbf{u}(\mathbf{r},t)$，它没有原子亚结构，或它的波长非常长，以致我们可以忽略这种亚结构。在这种情况，我们就说 $\mathbf{u}(\mathbf{r},t)$ 是场，即空间每一点的函数。在刚刚考虑过的例子中，场就是声的位移场。用这种术语，把运动方程叫场方程。在本章中，我们只处理了线

性的场方程. 可以把拉氏量叫做场的拉氏量. 简正坐标 $\mathbf{U}(\mathbf{k}, t)$ 是场简正模的坐标. 把这些模描述成量子振子的过程称为场的量子化. 所得到的理论叫量子场论，以区别于对这些场的经典分析.

正如我们已经看到的,在量子场论中,几乎所有努力都是集中于解经典运动方程，以便找到简正模，这是完全在经典物理范围中的活动. “量子化”带来的新观点只不过是每个简正模是一个量子振子，其能级为 $\hbar\omega(n+1/2)$. 按这种方式表现的量子场论看来只是薛定谔方程的特殊推论，根本没有增加新的理论内容.

在任意情况中，只要场变量(如声位移或压强)最终由基础力学量的某种组合确定就是(或说应该是)这样一种情形. 这些基础变量描述粒子(原子、电子、原子核，它们是携带场的物质)的位置. 例如，在声的情况中，我们假设薛定谔方程描述晶体的组成部分(即原子)的运动. 然后我们容易推断，长波长声波服从经典线性场方程,并且发现模被量子化了.

在少数情况中,属于系统的某场的经典方程是已知的,尽管由薛定谔方程出发的量子力学推导尚未进行. 例如，描述核物质液滴振荡的方程早已从经典类比猜到了[1]. 在这种情况里，有一个很精采的猜测：当我们全部完成量子力学的推导后,场的模就会是量子化的振子. 实际上,这种例子剩下的不多. 现在所有情况几乎都已经计算出来了.

量子力学中还存在另一类场方程，本质上不同于上面描述的方程. 其中一个例子是麦克斯韦电磁方程组，它是一组线性场方程. 这些方程导出一个波动方程，它与我们所阐述

---

1) M. S. Plesset, On the Classical Model of Nuclear Fission, *Am. J. Phys.*, Vol. 9, no. 1, pp. 1—10, 1941.

过的声波方程类似，然而有不同的极化条件．正如风琴管中有驻波(或模)一样，一个空腔中的电磁场可以用基本振动模来经典地描述．一个自然的推论是，如果把量子化的意义看成每个模可能有高于基态的能级 $\hbar\omega n$ 等等，则这些振动也是量子化的．这是量子电磁理论的基本假设．它不能由物质的薛定谔方程严格推导出来，因为电磁场不能理解为原子介质的长波近似．现在我们认为根本没有任何特殊介质，而无条件地承认麦克斯韦方程成立．我们干脆假设它仍应按上述简单直接的方式量子化．我们将在第九章更详细地讨论这个例子．

已经证明这个关于电磁场量子化的假设与迄今所完成的所有实验一致，尽管还有某些理论困难．这些困难是与此方案推广到波长极短的模有关的．若积分进行到波长为零的区域，则有各种各样的效应会导致积分发散．相应的困难实际上在振动晶体中并不出现，因为若我们希望分析极短波长区域，即波长已与原子间距不相上下的区域，我们必须抛弃连续近似．因此，在晶体情况下我们发现，在任何有限体积内模的数目是有限的，而在电磁场情形，任何体积内模的数目都是无限多的．

当场中各种各样的模激发时，我们说出现了什么“东西”，在不同情形下它的名字亦不同．对于声音或晶体振动，我们称它们为*声子*；对于电磁场，称其为*光子*；在介子场论中，称其为*介子*等等．甚至电子也可以表示为一个场的激发，不过它属于一类非常不同于已经讨论过的场．我们称它为费米场；其粒子服从不相容原理，其拉氏量的量子化并不是表示为谐振子的集合，而是采用了另外的方法．量子化为谐振子模的场称为玻色场；相应的粒子服从玻色统计，即对称统计．这种统计的含义是：如果有两个粒子，一个波数为 k_1，另一个是

k_2，就只有一个状态；也就是，并不存在这样的新状态，其中一个粒子的波数为 k_2，第二个粒子的波数为 k_1. 因为场仅有一种状态：其 k_1 和 k_2 模各激发到第一能级．其能量为 $\hbar\omega_1 + \hbar\omega_2$，而下面的问题是毫无意义的：交换之后，哪一个激发是属于哪一个粒子的？在下一章，针对电磁场光子的情况，我们将更详细地讨论这点.

问题 8-7 一般认为，当零自旋中性粒子（如中性 π 介子）自由时，可以用 ϕ 场表示它，其拉氏量为

$$L = \int \frac{1}{2}\left[\left(\frac{\partial\phi}{\partial t}\right)^2 - c^2|\nabla\phi|^2 + \frac{\mu^2c^4}{\hbar^2}\phi\right]d^3\mathbf{r}dt, \qquad (8\text{-}133)$$

其中 μ 是某个常数．证明：这个场的量子化状态相应于波 $\exp(i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r})$，其中激发能是

$$\hbar\omega = \sqrt{\hbar^2k^2c^2 + \mu^2c^4}. \qquad (8\text{-}134)$$

若把 $\hbar\mathbf{k} = \mathbf{p}$ 看成每个激发的动量，其能量是

$$E = \sqrt{|\mathbf{p}|^2c^2 + \mu^2c^4}. \qquad (8\text{-}135)$$

这是具有动量 $\mathbf{p}$ 和质量 μ 的粒子的能量的相对论公式．**注意**：当 p^2 很小时，上式近似为 $E = \mu c^2 + p^2/2\mu + \cdots$，即成为：静止能量 μc^2 加上动能 $p^2/2\mu$.

如果一系统的模 $\mathbf{k}_1$ 激发到第二量子能级，$\mathbf{k}_2$ 到第一能级等等，那么我们把这种状态解释为系统处于包含两个动量为 $\hbar\mathbf{k}_1$ 的粒子、一个动量为 $\hbar\mathbf{k}_2$ 的粒子等等的状态．认为基态是没有什么粒子存在的状态，称为真空态．场振子的激发和退激相应于粒子的产生和消灭，这就是相对论量子场论中表述这类过程的方式.

8-9 受迫谐振子

在这一章里，我们已经处理了简谐振子，以及可以约化为这种振子集合的系统．但振子是自由的，不与其他任何系统

作用．如果我们希望处理这种线性系统在其他系统的相互作用下，或者受外力驱动下，那么就必须进一步发展我们的分析．这种系统的例子包括：在变化的外场中的多原子分子、碰撞的多原子分子、晶体中有电子通过并激发振子模以及模与外场的其他相互作用．我们不讨论一般相互作用问题，而只讨论原子系统和电荷与电磁场相互作用的典型例子．下一章我们将讨论一般相互作用问题．其他情况可以通过直接类比来分析．

这些问题包括两方面：（1）场分解成一些独立振子；（2）每个振子与外势或其他系统相互作用．本章到此已经彻底地研究了分解成振子的问题．

为制定这类问题的完整机制，只剩下分析单个振子在外势扰动下的性质．我们将把这部分内容并入下章讨论．

在这一节中，我们回头来研究简谐振子，不过现在它与某个外势或微扰线性地耦合．这个系统的拉氏量由

$$L=\frac{M}{2}\dot{x}^2-\frac{M\omega^2}{2}x^2-\gamma(t)x \tag{8-136}$$

给出，其中 $\gamma(t)$ 是外力．为了方便，我们假设只在一定时间间隔 T 内(从 $t=0$ 到 $t=T$)加上这个力，因此，振子在初始时刻 $t=0$ 和终了时刻 $t=T$ 都是自由的．在问题 3-11 中，我们已经完全解决了这个问题，得到了振子 $t=0$ 时刻从点 x_a 出发，在 $t=T$ 时刻跑到点 x_b 的几率幅．但为了目前的应用，更方便的是同时还要找到振子初始时刻 $t=0$ 处于 n 态、而在终了时刻 $t=T$ 在 m 态中发现它的几率幅 G_{mn}．这个表象常常比坐标表象更为方便．

在节 8-1 中，我们确定了自由谐振子的波函数 ϕ_n，在问题 3-11 中，我们求出了描述受迫谐振子运动的传播子．这就是说，通过直接代入下式就可以确定几率幅 G_{mn}：

$$G_{mn}=\exp\left(\frac{i}{\hbar}E_mT\right)\int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty}\phi_m(x_b)K$$

$$\cdot(x_b,T;x_a,0)\phi_n(x_a)dx_adx_b. \tag{8-137}$$

对于 $m=n=0$ 的情形，这个积分是高斯型的，求值过程有些冗长，但其中并无任何特殊困难．结果是

$$G_{00}=\exp\left[-\frac{1}{2m\omega\hbar}\int_0^T\int_0^t\gamma(t)\right.$$

$$\left.\cdot\gamma(s)e^{-i\omega(t-s)}ds\,dt\right]. \tag{8-138}$$

若 m 和 n 不等于0，则积分多少更复杂一些．然而，我们可以使用在问题 8-1 中用过的同类技巧．我们将求出受迫谐振子从 f 态跑到 g 态的几率幅，其中的两个态已经在问题 8-1 中定义了．这个几率幅是

$$F(b,a)=\sum_{m=0}^{\infty}\sum_{n=0}^{\infty}G_{mn}f_m^*(b)f_n(a)$$

$$\cdot\exp\left(-\frac{i}{\hbar}E_mT\right)$$

$$=\sum_{m=0}^{\infty}\sum_{n=0}^{\infty}G_{mn}\exp\left[-\frac{M\omega}{4\hbar}(a^2+b^2)\right]$$

$$\cdot\frac{a^nb^m}{\sqrt{m!n!}}\left(\frac{M\omega}{2\hbar}\right)^{(m+n)/2}\exp\left(-\frac{i}{2}\omega T\right), \tag{8-139}$$

其中 M 是粒子质量[参看式(8-28)]．若我们可以算出 $F(b,a)$，则可以将 F 乘以 $\exp[(M\omega/4\hbar)(a^2+b^2)]$ 而得到 G_{mn}，并将所得表达式展开成 a 和 b 的幂级数．即我们首先要解

$$F(b,a)=\iint_{-\infty}^{\infty}\exp\left[-\frac{M\omega}{2\hbar}(x_2-b)^2\right]$$

$$\cdot K(x_2,T;x_1,0)\exp\left[-\frac{M\omega}{2\hbar}\right.$$

$$\left.\cdot(x_1-a)^2dx_1dx_2,\right. \tag{8-140}$$

其中 $K(x_2, T; x_1, 0)$ 是受迫谐振子的传播子[见式(3-66)].在这个被积函数的指数中,变量只以二次形式出现,因此容易完成这个积分. 某些代数运算有点冗长,而最后结果为

$$F(b,a) = \exp\left[-\frac{M\omega}{4\hbar}(a^2 + b^2 - 2abe^{-i\omega T}) + i\sqrt{\frac{M\omega}{2\hbar}}(a\beta + b\beta^* e^{-i\omega T}) - \frac{1}{2M\omega\hbar}\int_0^T\int_0^t \gamma(t)\gamma(s)e^{-i\omega(t-s)}ds\,dt\right]e^{-i\omega T/2}, \tag{8-141}$$

其中

$$\beta = \frac{1}{M\sqrt{2\omega}}\int \gamma(t)e^{-i\omega t}dt, \tag{8-142}$$

$$\beta^* = \frac{1}{M\sqrt{2\omega}}\int \gamma(t)e^{i\omega t}dt. \tag{8-143}$$

在式(8-141)中,令 $a = b = 0$, 就可得到 G_{00} 的值.其结果与式(8-138)相同. 接着,如早已描述过的,乘以指数函数,并令 $x = a\sqrt{M\omega/2\hbar}$, $y = b\ \exp(-i\omega T)\sqrt{M\omega/2\hbar}$,我们发现,

$$\sum_{m=0}\sum_{n=0} G_{mn}\frac{x^n y^m}{\sqrt{m!}\sqrt{n!}} = G_{00}\exp(xy + i\beta x + i\beta^* y). \tag{8-144}$$

把右边展开成 x 和 y 的幂级数,并比较相应的项,即得最后结果:

$$G_{mn} = \frac{G_{00}}{\sqrt{m!n!}}\sum_{r=0}^{l}\frac{m!}{(m-r)!r!} \cdot \frac{n!}{(n-r)!r!} r!(i\beta)^{n-r}(i\beta^*)^{m-r}, \tag{8-145}$$

其中 l 是 m 和 n 中的较大者.

这就完全解决了受迫谐振子问题. 我们将在下一章进一步讨论并应用它.

第九章　量子电动力学

这一章将讨论带电粒子与电磁场之间的相互作用．在节 7-6 中我们已经看到这种相互作用的一个例子，其中拉氏量的势能项里包含了电磁场变量．这节中引进的有关电磁场的项是矢量势 $\mathbf{A}$．节 7-6 只处理了一定的已知场中的运动．它没有涉及关于场 $\mathbf{A}$ 如何出现或场如何受运动粒子影响等方面的任何知识．即在这个问题的系统阐述中没有包含任何对场的动力学的分析．这种采用给定势的方式只是一种近似方法，它只当这些势是一些非常大的仪器产生的，以致粒子的运动对这些势没有影响时才成立．

这一章将不仅涉及势影响粒子运动的情况，也涉及粒子影响势的情况．我们将从经典方法开始，并且用麦克斯韦方程组去描述电磁场的动力学．这些方程是用存在物质的电荷密度和电流来表现场的．

在前几章我们已经发现，只要我们能够用最小作用量原理把某些经典定律表示出来，就容易确定相应于这些经典系统的量子力学定律．即我们已经发现，如果随某变量 q 变化的某作用量 S 的极值相应于经典运动方程，那么量子力学定律就可表示如下：对相应于作用量 S 的任何特定情形，其量子力学几率幅是 $\exp(iS/\hbar)$ 的路径积分，积分遍及适于这个特定情形的变量 q 的所有可能的路径．

对于我们目前的探讨，极其重要的是，用麦克斯韦方程组表示的经典电动力学可以用最小作用量原理写出．有一个作用量 S，可以用矢势 $\mathbf{A}$ 和标势 ϕ 表示．确定这个作用量在对

场变量 $\phi(\mathbf{r},t)$ 和 $\mathbf{A}(\mathbf{r},t)$ 取变分时的极值，便导致一种电动力学的公式体系，等价于麦克斯韦方程组．所以量子电动力学可由下述规则得到，一个事件的几率幅是

$$K(2;1)=\int_1^2 e^{\frac{i}{\hbar}S[\mathbf{A},\phi]}\mathscr{D}\mathbf{A}(\mathbf{r},t)\mathscr{D}\phi(\mathbf{r},t), \quad (9\text{-}1)$$

其中路径积分遍及所有 $\mathbf{A}$ 和 ϕ 在时空每一点的各种值，当然它们要满足事件初始点和终了点处的边界条件．

9-1 经典电动力学

麦克斯韦方程组　　我们将从传统的经典基础，即从麦克斯韦方程组开始研究电动力学．假设用的是真空中的磁导率和介电常数．于是，如果 $\mathbf{E}$ 是电场矢量，$\mathbf{B}$ 是磁场矢量，c 是光速，$\mathbf{j}$ 是电流密度，ρ 是电荷密度，则麦克斯韦方程组为

$$\nabla\cdot\mathbf{E}=4\pi\rho, \quad (9\text{-}2)$$

$$\nabla\times\mathbf{B}=\frac{1}{c}\left(\frac{\partial\mathbf{E}}{\partial t}+4\pi\mathbf{j}\right), \quad (9\text{-}3)$$

$$\nabla\cdot\mathbf{B}=0, \quad (9\text{-}4)$$

$$\nabla\times\mathbf{E}=-\frac{1}{c}\frac{\partial\mathbf{B}}{\partial t}. \quad (9\text{-}5)$$

只有电荷守恒，这些方程才有意义，即

$$\nabla\cdot\mathbf{j}=-\frac{\partial\rho}{\partial t}. \quad (9\text{-}6)$$

式 (9-4) 意味着，$\mathbf{B}$ 是某矢量 $\mathbf{A}$ 的旋度：

$$\mathbf{B}=\nabla\times\mathbf{A}. \quad (9\text{-}7)$$

这个关系不能完全确定 $\mathbf{A}$；我们仍可以指定它的散度．我们选

$$\nabla\cdot\mathbf{A}=0. \quad (9\text{-}8)$$

如果要求保持方程组的完全明显的相对论四维对称性，那么

这个选择是不可取的. [这不是说,使用式(9-8)所得的结果不是相对论不变的;因为这些结果与 $\nabla\cdot\mathbf{A}$ 的选择无关. 而是说,初看起来,这种不变性表现得不够明显.] 在我们的情况,我们总归是要用非相对论近似来处理问题的,(因为对于狄拉克方程,我们没有简单的路径积分.) 我们希望说明的只是量子化电磁场的若干性质,而选择式(9-8)可使结果最为简洁.

代入式(9-5)表明,$\mathbf{E}+(1/c)(\partial\mathbf{A}/\partial t)$ 的旋度为零,因此,它必然是某个势的梯度

$$\mathbf{E}=-\nabla\phi-\frac{1}{c}\frac{\partial\mathbf{A}}{\partial t}. \tag{9-9}$$

如果没有电荷与电流密度,方程组是容易解的. 由式(9-2)、(9-8)、(9-9)可见,

$$\nabla\cdot\mathbf{E}=-\nabla^2\phi=4\pi\rho. \tag{9-10}$$

如果 $\rho=0$,则上式意味着 $\phi=0$ 以及 $\mathbf{E}=-(1/c)(\partial\mathbf{A}/\partial t)$. 在式(9-3)中,$\mathbf{j}=0$,再注意到 $\nabla\times(\nabla\times\mathbf{A})=\nabla(\nabla\cdot\mathbf{A})-\nabla^2\mathbf{A}$,于是

$$\nabla^2\mathbf{A}-\frac{1}{c^2}\frac{\partial^2\mathbf{A}}{\partial t^2}=0. \tag{9-11}$$

这样,$\mathbf{A}$ 的每个分量满足一个波动方程.

如果用平面行波展开 $\mathbf{A}$,即

$$\mathbf{A}(\mathbf{R},t)=\mathbf{a}_k(t)e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}}, \tag{9-12}$$

那么振幅 $\mathbf{a}_k$ 的方程是 $\ddot{\mathbf{a}}_k=-c^2k^2\mathbf{a}_k$,这意味着,$\mathbf{a}_k$ 在每一个 $\mathbf{a}$ 方向的分量都是具有频率 $\omega=kc$ 的简谐振子. 实际上,$\mathbf{a}_k$ 只有两个独立的横波;它在 $\mathbf{k}$ 方向上的分量必须是零. 这是式(9-8)的结果,式(9-8)可以重写为

$$\mathbf{k}\cdot\mathbf{a}_k=0. \tag{9-13}$$

这样,真空中的场等价于自由谐振子集合,对应于每一个 $\mathbf{k}$

值有两个横波.

问题 9-1 证明：这个平面波解的 **E**，**B**，**k** 互相垂直.

存在电荷与电流时的解 我们将再一次用平面波展开 **A** 和 ϕ 的解以及电流密度和电荷密度，即

$$
\begin{aligned}
\mathbf{A}(\mathbf{R},t) &= \sqrt{4\pi}\, c\int \mathbf{a}_k(t)\, e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}}\frac{d^3\mathbf{k}}{(2\pi)^3},\\
\phi(\mathbf{R},t) &= \int \phi_k(t)\, e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}}\frac{d^3\mathbf{k}}{(2\pi)^3},\\
\mathbf{j}(\mathbf{R},t) &= \int \mathbf{j}_k(t)\, e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}}\frac{d^3\mathbf{k}}{(2\pi)^3},\\
\rho(\mathbf{R},t) &= \int \rho_k(t)\, e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}}\frac{d^3\mathbf{k}}{(2\pi)^3}.
\end{aligned}
\tag{9-14}
$$

问题 9-2 解释：为什么相应于时刻 t 位于 $\mathbf{q}(t)$ 的单电荷 e 的电荷密度是

$$
\begin{aligned}
\rho(x,y,z,t) &= e\delta[x-q_x(t)]\delta[y-q_y(t)]\delta[z-q_z(t)]\\
&= e\delta^3[\mathbf{R}-\mathbf{q}(t)],
\end{aligned}
$$

证明：

$$\rho_k = e\exp[-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{q}(t)]. \tag{9-15}$$

电流密度是 $\mathbf{j}(\mathbf{R},t) = e\dot{\mathbf{q}}(t)\delta[\mathbf{R}-\mathbf{q}(t)]$. 若有几个电荷 e_i 位于 $\mathbf{q}_i(t)$，则 ρ_k 和 $\mathbf{j}_k$ 的值是

$$
\begin{aligned}
\rho_k &= \sum_i e_i e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{q}_i(t)},\\
\mathbf{j}_k &= \sum_i e_i\dot{\mathbf{q}}_i(t)e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{q}_i(t)}.
\end{aligned}
\tag{9-16}
$$

此时，式(9-13)仍成立，并且可以用它简化某些表达式. **B** 的展开式系数是 $\mathbf{B}_k = \sqrt{4\pi}ci(\mathbf{k}\times\mathbf{a}_k)$；**E** 的展开式系数是 $\mathbf{E}_k = i\mathbf{k}\phi_k - \sqrt{4\pi}\dot{\mathbf{a}}_k$. $\nabla\cdot\mathbf{E}$ 的展开式系数是 $i\mathbf{k}\cdot\mathbf{E}_k = k^2\phi_k$，所以我们有

$$k^2\phi_k = 4\pi\rho_k \quad 或 \quad \phi_k = 4\pi\rho_k/k^2. \tag{9-17}$$

函数 ϕ_k 完全由电荷密度 ρ_k 确定；勿要求解任何（例如，涉及 $\ddot{\phi}_k$ 那样量的）动力学微分方程.

问题 9-3 证明：关系式 $\phi_k = 4\pi\rho_k/k^2$ 只意味着任何时刻的 ϕ_k 是由那一时刻的各个电荷引起的库仑势，于是，比如说，若 ρ 由距某点 r_i 的几个电荷 e_i 产生，则该点的势是 $\phi = \sum_i e_i/r_i$.

这恰是式 (9-10) 的内容.

方程 (9-3) 仍需要求解，它是

$$i\mathbf{k} \times \mathbf{B}_k = \frac{1}{c}\dot{\mathbf{E}}_k + \frac{1}{c}4\pi\mathbf{j}_k. \tag{9-18}$$

但是 $i\mathbf{k} \times \mathbf{B}_k = -\sqrt{4\pi}c\mathbf{k} \times (\mathbf{k} \times a_k) = \sqrt{4\pi}ck^2\mathbf{a}_k$，而 $\dot{\mathbf{E}}_k = -i\mathbf{k}\dot{\phi}_k - \sqrt{4\pi}\ddot{\mathbf{a}}_k$，再用式 (9-17) 把 $\dot{\phi}_k$ 表示为 $4\pi\dot{\rho}_k/k^2$，我们得到

$$\ddot{\mathbf{a}}_k + k^2c^2\mathbf{a}_k = \sqrt{4\pi}\left(\mathbf{j}_k - \frac{i\mathbf{k}}{k^2}\dot{\rho}_k\right) = \sqrt{4\pi}\mathbf{j}'_k, \tag{9-19}$$

其中我们称 $\mathbf{j}'_k = \mathbf{j}_k - i\mathbf{k}\dot{\rho}_k/k^2$ 为 $\mathbf{j}_k$ 的横向部分. 由式 (9-6) 表示的电荷守恒定律意味着 $\dot{\rho}_k = -i\mathbf{k} \cdot \mathbf{j}_k$，于是

$$\mathbf{j}'_k = \mathbf{j}_k - \frac{1}{k^2}\mathbf{k}(\mathbf{k} \cdot \mathbf{j}_k), \tag{9-20}$$

其含义为：$\mathbf{j}'_k$ 是 $\mathbf{j}_k$ 去掉 $\mathbf{k}$ 方向上的分量所剩下的部分. 显然 $\mathbf{k} \cdot \mathbf{j}'_k = 0$.

我们确实已经把麦克斯韦方程组约化成非常简单的形式，除了粒子间的瞬时库仑相互作用以外，我们所得到的不过是对于每个 $\mathbf{k}$ 值有两个横波的方程，每个波幅是由相应方向上的电流分量所左右的谐振子. 也就是，若我们选垂直于 $\mathbf{k}$ 的两个方向是 1 和 2，称 $\mathbf{a}_k$ 在这些方向上的分量为 a_{1k} 和 a_{2k}；则麦克斯韦方程组是

$$\ddot{a}_{1k}+k^2c^2a_{1k}=\sqrt{4\pi}j_{1k}, \tag{9-21}$$

$$\ddot{a}_{2k}+k^2c^2a_{2k}=\sqrt{4\pi}j_{2k}, \tag{9-22}$$

其中 j_{1k} 和 j_{2k} 是 $\mathbf{j}_k$ 在这些方向上的分量。(为什么我们不需要说它们是 $\mathbf{j}'_k$ 的分量?)

最小作用量原理　量子电动力学[1]的假设是认为式(9-21)和(9-22)中定义的振子是量子振子。为了完成量子化,必须求出所需要的最小作用量原理,条件为它既能给出这些确定的运动方程,又能给出粒子在场中的运动方程。这作用量是

$$S=S_1+S_2+S_3, \tag{9-23}$$

其中

$$S_1=\sum_i\frac{m_i}{2}\int|\dot{\mathbf{q}}_i|\,dt \tag{9-24}$$

是不考虑场时所有粒子的作用量(若粒子间有非电磁力时,它们应包含在 S_1 中);

$$S_2=\int\left[\rho(\mathbf{R},t)\phi(\mathbf{R},t)-\frac{1}{c}\mathbf{j}(\mathbf{R},t)\cdot\mathbf{A}(\mathbf{R},t)\right]d^3\mathbf{R}\,dt=\sum_i e_i\int\left\{\phi[\mathbf{q}_i(t),t]-\frac{1}{c}\dot{\mathbf{q}}_i(t)\cdot\mathbf{A}[\mathbf{q}_i(t),t]\right\}dt \tag{9-25}$$

是场与粒子相互作用的作用量;

$$S_3=\frac{1}{8\pi}\int(E^2-B^2)d^3\mathbf{R}\,dt=\frac{1}{8\pi}\int\left(\left|-\nabla\phi-\frac{1}{c}\frac{\partial\mathbf{A}}{\partial t}\right|^2-|\nabla\times\mathbf{A}|^2\right)d^3\mathbf{R}\,dt \tag{9-26}$$

---

1) 这里我们应该指出,某些物理学家用"量子电动力学"一词时包含了电子正电子对的理论。本章不包括这些问题。因此对我们来说,量子电动力学意味着电磁场的量子理论。

是场的作用量. 变量是 $\mathbf{A}(\mathbf{R},t)$, $\phi(\mathbf{R},t)$ 和 $\mathbf{q}_i(t)$.

问题 9-4 在节 2-1 中,我们讨论了由作用量 S 的构成获得力学运动方程的机制,这点是通过当坐标变分 δ_q 时求在 $\delta S=0$ 条件下的极值 S_{cl} 而得到的. 试从式 (9-23) 定义的作用量 S 推导麦克斯韦方程组,方法是,对于 $\mathbf{A}$ 和 ϕ 的一阶变分,要求 $\delta S=0$.

因为用变量 $\mathbf{a}_k$ 表示的动力学方程是最简单的,所以用这些变量来表示作用量是值得的. 将式 (9-14) 给出的表达式代入 S_3, 得

$$S_3=\frac{1}{2}\int\left(\left|\dot{\mathbf{a}}_k+i\mathbf{k}\frac{\phi_k}{\sqrt{4\pi}}\right|^2-c^2|\mathbf{k}\times\mathbf{a}_k|^2\right)\cdot\frac{d^3\mathbf{k}\,dt}{(2\pi)^3}=\frac{1}{2}\int\left(\phi_k^2\frac{k^2}{4\pi}+\dot{\mathbf{a}}_k^*\cdot\mathbf{a}_k-k^2c^2\mathbf{a}_k^*\cdot\mathbf{a}_k\right)\frac{d^3\mathbf{k}\,dt}{(2\pi)^3}, \tag{9-27}$$

而 S_2 变成

$$S_2=\int(\rho_{-k}\phi_k-\sqrt{4\pi}\,\mathbf{j}_{-k}\cdot\mathbf{a}_k)\frac{d^3\mathbf{k}\,dt}{(2\pi)^3}. \tag{9-28}$$

代入 $\phi_k=4\pi\rho_k/k^2$, 将 S_2 和 S_3 中含 ϕ_k 的项相加,给出

$$S_c=-\frac{4\pi}{2}\int\frac{\rho_k\rho_{-k}}{k^2}\frac{d^3\mathbf{k}}{(2\pi)^3}=-\frac{1}{2}\sum_i\sum_j\frac{e_ie_j}{|\mathbf{q}_i-\mathbf{q}_j|}, \tag{9-29}$$

上式已使用了式 (9-16) 以及 $\int(4\pi/k^2)[\exp(i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R})]\,d^3\mathbf{k}=1/R$. 这恰是电荷之间的库仑相互作用,通常忽略电磁辐射效应时,分析原子要考虑它. 于是我们把这个相互作用包括在物质的作用量 S_{mat} 中:

$$S_{\mathrm{mat}} = S_1 + S_c = \int \sum_i \left(\frac{m_i}{2} \dot{q}_i^2 - \frac{1}{2} \sum_j \frac{e_i e_j}{|\mathbf{q}_i - \mathbf{q}_j|} \right), \tag{9-30}$$

并写为 $S = S_{\mathrm{mat}} + S_{\mathrm{int}} + S_{\mathrm{rad}}$. 这样，我们把电磁场的作用量 S_3 分成两部分；一部分对瞬时库仑相互作用有贡献，剩下的我们称之为辐射场的 S_{rad}（辐射场处理对瞬时场的全部修正，诸如总效应推迟，以及作用不能快于光速等等.）辐射场的作用量是 S_3 减去含 ϕ_k 的项，即

$$S_{\mathrm{rad}} = \frac{1}{2} \int (\dot{a}_{1k}^* \dot{a}_{1k} - k^2 c^2 a_{1k}^* a_{1k} + \dot{a}_{2k}^* \dot{a}_{2k} - k^2 c^2 a_{2k}^* a_{2k}) \frac{d^3\mathbf{k}\, dt}{(2\pi)^3}, \tag{9-31}$$

这恰是辐射振子的作用量. 这些振子与粒子的相互作用作用量是

$$S_{\mathrm{int}} = \sqrt{4\pi} \int (j_{1-k} a_{1k} + j_{2-k} a_{2k}) \frac{d^3\mathbf{k}\, dt}{(2\pi)^3}. \tag{9-32}$$

显然，总作用量 S 对于 a_{1k} 和 a_{2k} 的变分给出运动方程 (9-21) 和 (9-22).

写得更明显一些，作用量 S_{int} 是

$$S_{\mathrm{int}} = \sqrt{4\pi} \sum_j \int (a_{1k} \dot{q}_{1j} + a_{2k} \dot{q}_{2j}) e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{q}_j(t)} \frac{d^3\mathbf{k}\, dt}{(2\pi)^3}, \tag{9-33}$$

其中 q_{1j} 和 q_{2j} 是 $\mathbf{q}_j$ 在垂直于 $\mathbf{k}$ 方向上的分量. 这样，非相对论力学和电动力学的全部定律都包含在下述命题中：式 (9-30)、(9-31) 和 (9-33) 的和 S 在变量 $\mathbf{q}_j(t)$，$a_{1k}(t)$ 和 $a_{2k}(t)$ 的路径变化时是稳定的. 量子电动力学由 $\exp(i\hbar/S)$ 遍及这些路径积分得到，下节将描述这一点.

9-2 辐射场的量子力学

我们从讨论真空中辐射场的量子力学开始. 此时不存在物质,于是总作用量只是辐射场的作用量:

$$S = S_{\text{rad}}, \tag{9-34}$$

具体表达式由式(9-31)给出. 显然,它就是一组谐振子的作用量. 在第八章我们已经看到像式(9-31)那种表达式的一些例子. 我们这里再使用第八章中讨论过的假设, 即认为量子电动力学是把这些谐振子看成是量子力学振子的结果.

这个系统的模是行波,对每个 $\mathbf{k}$ 值有两个频率为 $\omega = kc$ 的波(极化 1 和 2). 对于其中任一个模, 比如说 a_{1k}, 可以得到的能级是

$$E_{1k} = \left(n_{1k} + \frac{1}{2}\right)\hbar kc, \tag{9-35}$$

其中 n_{1k} 可以是任何正整数或零.

若 $n_{1k} = 1$, 则我们说,存在着一个极化为 1、动量为 $\hbar k$ 的光子;一般地, 我们说存在 n_{1k} 个这样的光子. 单个这类光子的能量是 $\hbar kc$.

问题 9-5 场动量由 $(1/4\pi c)\int \mathbf{E}\times\mathbf{B}dv$ 给出. 证明: 没有物质(因此 $\phi_k = 0$) 时,场动量为 $\int \mathbf{k}(\mathbf{a}_k^* \cdot \dot{\mathbf{a}}_k)d^3\mathbf{k}/(2\pi)^3$.

以后,当我们考虑物质与辐射场的相互作用时会发现,物质每次吸收或发射一个光子,能量为 $\hbar\omega$. 当然, 这与普朗克原来的假设一样.

令人十分惊奇的是,如果想象存在 n 个"粒子"或"光子",也可以描述振子的状态 n. 显然, 能量值当然是一致的. 不过, 在完全成功地把振子态描写为粒子之前, 必须指出, 有一个更微妙之点. 例如, 设恰有两个 n_j 不等于零, 比如说

$n_a=1$，$n_b=1$. 我们希望说，有一个光子处在态 a、另一个处在态 b 就能表示这样一个简单的状态. 但是，乍一看，这种说法好象意味着这里有两个态可用，它们的能量相同. 因为我们也可以期望有可能把第一个光子放进 b 态，而把第二个光子放入 a 态. 当我们考虑 α 粒子的例子时，可以找出解决此问题的途径. 设有两个 α 粒子，具有坐标 x 和 y，并说 x 粒子处于用 $f(x)$ 表示的态，而 y 粒子处于态 $g(y)$. 于是，系统的波函数应是

$$\psi(x,y)=f(x)g(y), \qquad (9\text{-}36)$$

它是两个变量 x 和 y 的函数. 但可能有另一个状态，y 粒子处于态 f、而 x 粒子处于态 g，这就导致另一个状态波函数

$$\psi(x,y)=g(x)f(y), \qquad (9\text{-}37)$$

它不同于式(9-36). 但若粒子确实是全同的，像 α 粒子那样，则这两个状态是无法区分的. 我们在第一章已经讲过，已经证明有一个量子力学规则(不能由薛定谔方程推出)：对于 α 粒子，如果两种情况的区别仅在于交换 α 粒子，则它们的几率幅总是必须加在一起的. 在这种情况下，所允许的波函数只能是

$$\psi(x,y)=f(x)g(y)+g(x)f(y) \qquad (9\text{-}38)$$

(上式应当作适当的归一化：若 f 与 g 是正交归一的，则有一个因子 $1/\sqrt{2}$；若 $f=g$ 且是归一的，则有因子 $1/2$). 对于 α 粒子和其他服从玻色统计的粒子，一般地有 $\psi(x,y)=\psi(y,x)$. 对于这种粒子只有一个状态：一个粒子处于态 f，而另一个处于态 g.

已经证实，当我们考虑用光子数目表示振子激发态时，我们也说，光子是玻色粒子，则所有结果是一致的. 这样，单个状态 $n_a=1$，$n_b=1$ 表示有两个光子，一个处于 a 态，一个处于 b 态. 将其交换并不产生新的状态.

对于自旋平行电子或其他费米粒子，当粒子的标记调换时，必须将它们的几率幅相减:

$$\psi(x,y)=f(x)g(y)-g(x)f(y). \qquad (9-39)$$

对于费米粒子，一般，波函数 $\psi(x,y)=-\psi(y,x)$ 是反对称的. 当然，这也只有一个状态. 但是对费米粒子来说，两个粒子不可能占据同一个态. 若在式(9-39)中令 $f=g$，则得零. 而两个光子和两个 α 粒子一样，可以占据同一态；这样的光子相应于 $n=2$ 的振子态.

物质存在时有一种特殊情形，在理想情况下，可以把它处理得像无物质情形一样简单. 这就是谐振腔(或波导)的情形，其中的壁可以理想化为完全导体. 于是众所周知，按经典规律，存在一些可能的振子模，它们是分布相当复杂的电磁场. 这样，经典作用量可约化为一些自由振子，但现在，变量表示各种模的幅，而不是平面行波的波幅. 因此，我们将这些振子作为量子振子来进行分析，并且要谈到每个模中的光子数.

9-3 基态

真空能量 具有最低可能能量的电磁场状态是其中任何模都没有光子的状态，我们称其为基态或真空态. 这意味着，此时每个模的能量是 $\hbar\omega/2$，式中 ω 是该模的频率. 现在如果我们对所有可能模的这些基态能量求和，那么即使是一个有限的盒子，由于不断增加频率，可能模的数目也会无限多，因此答案是无限大. 这是量子电动力学会遇到的许多困难的第一个征兆.

在目前情况中，对于真空态来说，这个麻烦是容易克服的. 假设我们选择不同的零点来测量能量. 因为常数能量是没有任何物理效应的，所以任意选择的能量零点对我们完成

的任何实验结果都没有影响。因此，我们指定真空态能量为零。于是，任何电磁场状态的总能量由

$$E=\sum_i n_i\hbar\omega_i \tag{9-40}$$

给出，其中求和取遍场中所有模 i。

遗憾的是，上面所说可以完全任意指定能量零点的说法实际上是不对的。能量等价于质量，而质量有引力效应。甚至光也有引力效应，因为光能被太阳偏移。因此，若作用等于反作用定律定性成立，则太阳也要被光吸引。这意味着，能量为 $\hbar\omega$ 的光子能产生引力效应。问题是：基态能量项 $\hbar\omega/2$ 是否也有一种效应呢？这个问题在物理上的叙述是：真空的作用是否像均匀密度的质量那样产生引力场？

由于大部分空间是真空，所以电磁场真空态能量的任何效应都是很大的。我们可以估计其大小。首先应该指出，在量子电动力学问题中出现的另一些无穷大可以用称为**切断规则**的特定假设来避免。这个规则是说，具有很高频率（非常短的波长）的模应当不予考虑。认为这个规则合理的根据是，我们现在还没有任何证据表明：在波长比任何已经观察到的波长都短的情况下，量子电动力学定律仍然成立。事实上，有很好的理由令人信服，这些定律不可能扩展到短波区域。在较长波区内性质相当良好的数学表达式，当推广到短波区域时就趋于发散。所说的短波长是质子的康普顿波长的量级，其 2π 分之一是 $\hbar/Mc\simeq2\times10^{-14}$cm。

根据这个估计，让我们把对波数的求和只进行到极限值 $k_{\max}=Mc/\hbar$ 以下。近似用积分代替对态的求和，我们得到单位体积内的真空态能量为

$$\frac{E_0}{\text{单位体积}}=2\frac{\hbar c}{2(2\pi)^3}\int_0^{k_{\max}}k4\pi k^2dk=\frac{\hbar ck_{\max}^4}{8\pi^2}. \tag{9-41}$$

(注意,第一个因子 2 是因为每个 k 有两个模.)把这个能量除以 c^2 便得到其等价质量为

$$\frac{m_0}{\text{单位体积}} = 2\times 10^{15}\,\mathrm{g/cm^3}. \qquad (9\text{-}42)$$

至少乍一看就应该期望，这样的质量密度会产生非常大的引力效应，但是却没有观察到. 很可能这是由于现在采用的计算方法过于简单了,如果包括广义相对论的全部结果(例如,这里已经表明有很大应力，它也会产生引力效应)，则这个效应也许会被抵销掉；但是现在还没有人对此作彻底的计算. 也有可能会发现某种切断程序，它既能使真空态能量密度是有限的，又能提供相对论不变性. 现在完全不知道这类结果的含义.

现在假设真空态能量密度值为零是稳妥的. 到目前为止，还没有人作出与此假设相抵触的任何实验. 当我们进一步深入量子电动力学的领域时会发现，另一些发散积分更难于克服.

真空波函数 一组振子的波函数就是每个模的波函数的乘积. 对基态，振子 $1\mathbf{k}$ 的波函数正比于 $\exp[-(ck/2\hbar)\cdot a_{1k}^* a_{1k}]$,因此,整个系统基态(真空态)波函数是(可以相差一个归一化常数):

$$\phi_0 = \exp\left[-\sum_k \frac{kc}{2\hbar}(a_{1k}^* a_{1k} + a_{2k}^* + a_{2k})\right]. \qquad (9\text{-}43)$$

问题 9-6 用正弦模和余弦模以及实变量证明，上面用复变量的这个表达式确实是正确的(参看问题 8-4).

问题 9-7 证明真空态中 $a_{1k}^* a_{1k}$ 的平均值是 $(\hbar/2kc)\delta_{kl}$. 对于整数 r，建立 $(a_{1k}^* a_{1k})^r$ 的平均值公式，进而说明当 $\mathbf{p}\neq\mathbf{k}$ 时，如何由此得到像 $(a_{1k}^* a_{1k})^r(a_{1p}^* a_{1p})^s$ 量的平均值. 证明 $(a_{1k})^2$ 或 $(a_{1k}^*)^2$ 的平均值为零. 证明任何奇数个 $\mathbf{a}$ 乘积的平均值是零，再证明可以计算任何 a 或 a^* 乘积的真空态期待值.

问题 9-8 对于只有一个光子存在于态 1k 的状态，波函数中的全部因子除了一个是 ϕ_1 外都是 ϕ_0。但是对于一个振子，$\phi_1(q)=q\phi_0(q)$. 表示激发行波的波函数是余弦模激发态与 i 乘以正弦模激发态的线性叠加. 由此证明，只有一个光子出现在 1k 态的波函数是 $a_{1k}^*\Phi_0$。它没有归一化. 归一化因子是 $\int \Phi_0^* a_{1k} a_{1k}^* \Phi_0$，即 $a_{1k}a_{1k}^*$ 的真空期待值，我们在上一问题中已看到，它是 $\hbar/2kc$. 所以归一化的单光子态是

$$\sqrt{2kc/\hbar}\, a_{1k}^* \Phi_0.$$

9-4 场与物质的相互作用

用正规方法处理辐射场与物质的相互作用并不困难. 由作用量表示式 (9-30)、(9-31) 和 (9-33) 可以明显看到，我们必须处理物质系统与辐射振子的相互作用，并必须由下式计算几率幅：

$$\text{几率幅} = \int \exp\left[\frac{i}{\hbar}(S_{\text{mat}} + S_{\text{int}} + S_{\text{rad}})\right] \cdot \prod_{ik} \mathscr{D}\mathbf{q}_i \mathscr{D}a_{1k} \mathscr{D}a_{2k}. \qquad (9\text{-}44)$$

因为辐射振子的坐标只以二次形式出现，所以它可以直接积出. 下一节我们将做这个积分.

原子发射 这个问题的复杂之处在于如此多坐标和如此多状态引起的杂乱情况. 因此，我们从处理一个简单问题着手，以便更习惯于所包含的内容. 我们将使用微扰论解单个原子发射光的几率问题（假设光与物质的相互作用 S_{int} 很小，并只把它展开到一阶）.

若忽略 S_{int}，则辐射和物质是各自独立的系统. 对于 N 的各个值，令单独原子态的能量为 e_N、波函数为 $\Psi_N(\mathbf{q})$，式中 $\mathbf{q}$ 表示原子的全部粒子的 $\mathbf{q}_i$. 辐射的状态可以用给定全为整数的 n_{1k} 和 n_{2k} 的值来确定. 组合系统的能级是

$$E = e_N + \sum_k (n_{1k} + n_{2k})\hbar k c. \tag{9-45}$$

这个态的波函数是一个乘积:

$$\Psi = \psi_N(\mathbf{q})\Phi(n_{1k}, n_{2k}), \tag{9-46}$$

此处 $\Phi(n_{1k}, n_{2k})$ 是辐射场的波函数(谐振子波函数的乘积).

为了处理原子辐射光子情形,我们考虑一个初始状态,其中原子处于某能级M并且不存在光子(所有 n_{1k} 和 n_{2k} 都等于零). 这波函数为

$$\Psi_i = \psi_M(\mathbf{q})\Phi_0, \tag{9-47}$$

其中 Φ_0 由式(9-43)提供. 在终态,原子处于另一能级N,而且现在有一个光子出现,其动量为$\mathbf{l}$,极化为1. 按照问题9-8,单有辐射的波函数是 $a_{1l}^*\Phi_0$; 完整的终态波函数是

$$\Psi_f = \sqrt{\frac{2lc}{\hbar}}\,\Psi_N(\mathbf{q})a_{1l}^*\Phi_0. \tag{9-48}$$

现在为了寻找每秒跃迁几率(到一阶),我们由式(6-79)看到,需要微扰势在这两个态之间的矩阵元 V_{fi}. 微扰作用量是式(9-32)定义的 S_{int}, 相应的势是

$$V = \sqrt{4\pi}\sum_k (a_{1k}^* j_{1k} + a_{1k} j_{1k}^*), \tag{9-49}$$

其中 j_{1k} 与原子的变量有关,如在问题9-2中那样. 这个矩阵元是

$$V_{fi} = \int \psi_N^* \Phi_0^* \sqrt{\frac{2lc}{\hbar}}\, a_{1l} \sum_k \sqrt{4\pi} \cdot (a_{1k}^* j_{1k} + a_{1k} j_{1k}^*)\psi_M \Phi_0 dq \prod_k da_{1k}, \tag{9-50}$$

因为只有 j 与 $\mathbf{q}$ 有关,它给出

$$V_{fi} = \sum_k \sqrt{\frac{8\pi l c}{\hbar}} \int \Phi_0^* a_{1l} a_{1k}^* \Phi_0 \prod_k da_{1k}$$

$$\cdot \int \psi_N^* j_{1k} \psi_M dq + \sum_k \int \sqrt{\frac{8\pi l c}{\hbar}} \Phi_0^* a_{1l} a_{1k} \Phi_0$$

$$\cdot \prod_k da_{1k} \int \psi_N^* j_{1k}^* \psi_M dq. \qquad (9-51)$$

a 的真空态期待值已在问题 9-7 中得出，即

$$\int \Phi_0^* a_{1l} a_{1k}^* \Phi_0 \prod_k da_{1k} = 0,$$

除非 $k = l$，在这情况下它是 $\hbar/2lc$。让我们把矩阵元 $\int \psi_N^* \mathbf{j} \psi_M$ 写为 $(\mathbf{j})_{NM}$. 因此，这个矩阵元是 $\sqrt{2\pi\hbar/lc}\,(j_{1l})_{NM}$. 于是每秒跃迁几率是[参看式 (6-94)]

$$\left(\frac{2\pi}{\hbar}\right)\left(\frac{2\pi\hbar}{lc}\right) |j_{1l}|_{NM}^2 \delta(E_M - E_N - \hbar lc). \qquad (9-52)$$

一般，我们关心的不是激发一个特定光子的问题，而是要了解发射任何极化为 1 的光子进入某小立体角 $d\Omega$ 的几率。必须对所有相应于这个方向的 $\mathbf{l}$ 值求和. 单位体积内 $\mathbf{l}$ 值的数目是 $d^3\mathbf{l}/(2\pi)^3$，若 $\mathbf{l}$ 是在特殊方向，则需要对 $l^2 dl d\Omega/(2\pi)^3$ 中的 dl 积分，于是我们发现，每秒跃迁几率是

$$\frac{dP}{dt} = \int \frac{(2\pi)^2}{lc} |j_{1l}|_{NM}^2 \delta(E_M - E_N - \hbar lc)$$

$$\cdot l^2 \frac{dl d\Omega}{(2\pi)^3}. \qquad (9-53)$$

对 l 的积分给出在 $\mathbf{l}$ 方向发射进立体角 $d\Omega$ 的极化为 1 的光子的几率：

$$\frac{dP}{dt} = \frac{\omega}{2\pi\hbar c^3} |j_{1l}|_{NM}^2 d\Omega. \qquad (9-54)$$

发射频率满足

$$\omega = lc = \frac{E_M - E_N}{\hbar}. \tag{9-55}$$

问题 9-9 对于非相对论运动的复杂系统

$$(j_{1k})_{NM} = \sum_b [e_b \mathbf{e} \cdot \dot{\mathbf{q}}_b \exp(-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{q}_b)]_{NM}, \tag{9-56}$$

其中 $\mathbf{e}$ 是光极化方向上的单位矢量，而 e_b 和 $\mathbf{q}_b$ 是第 b 个粒子的电荷和位置．假设光的波长比原子尺度大很多，即描述第 b 个电子位置的波函数模方在超过比 $1/k$ 稍小的距离处就降到零．证明我们因之可以用 1 近似表示 $\exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{q}_b/\hbar)$，并可把矩阵元写为

$$(j_{1k})_{NM} = i\omega \mathbf{e} \cdot \boldsymbol{\mu}_{NM}, \tag{9-57}$$

其中

$$\boldsymbol{\mu}_{NM} = \sum_b (e_b \mathbf{q}_b)_{NM}. \tag{9-58}$$

函数 $\boldsymbol{\mu}_{NM}$ 称为原子的电偶极矩的矩阵元，推导式 (9-57) 所用的近似称为偶极近似．证明，单位时间内在任何方向上发射光的总几率为

$$\frac{dP}{dt} = \frac{4\omega^3}{3\hbar c^3} |\boldsymbol{\mu}_{NM}|^2. \tag{9-59}$$

[把式 (9-54) 对所有方向积分，记住，$\mathbf{l}$ 与 $\mathbf{k}$ 垂直，以及有两个可能的极化方向.]

消去电磁场变量 因为辐射场表示为二次作用量泛函，所以我们可以把它的全部坐标积分掉．这里我们就这样做．我们必须对式 (9-44) 式中的全部变量 a_{1k} 和 a_{2k} 积分．必须描述辐射场的初末态．首先我们取最简单的情况，即初、末态都是真空，振子全是由零个光子的态跑到零个光子的态．几率幅可以写为

$$\text{几率幅} = \int \exp\left(\frac{1}{\hbar} S_{\text{mat}}\right) X[q] \mathscr{D}q, \tag{9-60}$$

其中

$$X[q] = \int \exp\left[\frac{i}{\hbar}(S_{\text{int}} + S_{\text{rad}})\right] \prod_k da_{1k} da_{2k} \tag{9-61}$$

是 q 的泛函，它出现在流变量 j 的式子的右边．因为作用量是每个模贡献的和 $\sum_k (S_{1k}+S_{2k})$，其中

$$S=\int\left[\sqrt{4\pi}\,(ja^*+j^*a)+\frac{1}{2}\dot{a}^*\dot{a}-\frac{k^2c^2}{2}a^*a-\frac{\hbar kc}{2}\right]dt \tag{9-62}$$

显然X是相应因子的乘积．特定模的积分

$$\begin{aligned}X_{1k}&=\int\exp\left[\frac{i}{\hbar}\int\left(\sqrt{4\pi}\,j_{1k}^*a_{1k}+\sqrt{4\pi}\,j_{1k}a_{1k}^*+\frac{1}{2}\dot{a}_{1k}^*\dot{a}_{1k}-\frac{k^2c^2}{2}a_{1k}^*a_{1k}-\frac{\hbar kc}{2}\right)dt\right]\mathscr{D}a_{1k}\\&=\exp\left[-\frac{4\pi}{2\hbar}\int j_{1k}(t)j_{1k}^*(s)\frac{1}{2kc}\cdot\exp(-ikc|t-s|)dt\,ds\right]\end{aligned} \tag{9-63}$$

是典型的路径积分，我们已经做过多次，只不过这里由于是复变量而稍为复杂，然而可以先把它化成实变量．实际上，这恰好就是节 8-9 中讨论过的问题．式 (8-136) 中的相互作用函数 $\gamma(t)$ 在这里由 $\gamma=\sqrt{4\pi}\,j_{1k}$ 给出，而 $\omega=kc$．式 (9-63) 中后一表达式等价于式 (8-138)．每个 k 和极化的这种因子的乘积给出 $X=\exp(iI/\hbar)$，式中，

$$I=\frac{1}{2}\sum_k\int[j_{1k}(t)j_{1k}^*(s)+j_{2k}(t)j_{2k}^*(s)]\cdot\frac{4\pi}{2kc}\exp(-ikc|t-s|)dtds. \tag{9-64}$$

这样，真空到真空的跃迁问题完全用只对物质变量积分的路径积分解决：

$$几率幅=\int\exp\left[\frac{i}{\hbar}(S_{\mathrm{mat}}+I)\right]\mathscr{D}q(t). \tag{9-65}$$

我们将讨论这个结果的几个推论.（初、末态不全是真空的情况在下一节叙述.）

显然，最后结果是：物质不是以 S_{mat} 作用，而是以修改后的作用量 $S'_{\text{mat}} = S_{\text{mat}} + I$ 起作用. 这个修改来自电磁场的反作用. 由于作用量 I 是一个复数，所以按严格的经典意义这是不正确的. 可以证明，由最小作用量（只考虑 S'_{mat} 的实部）原理得到的经典物理结果完全等价于麦克斯韦方程组和牛顿定律. 但它不是对应于麦克斯韦方程组只使用推迟波解的情况.（实际上，只限于推迟波的解不可能用任何最小作用量原理表示，只要其作用量中仅出现物质坐标. 它是对应于使用半超前波、半推迟波的解[1].）这里的 I 的完整量子力学复数表达式是正确的，我们现在来看它的各项推论.

一阶微扰展开　q 的积分太复杂了，无法精确地完成，不过在 I 的流表示式中出现粒子的电荷 e. 于是 I 正比于 e^2，其无量纲形式是精细结构常数 $e^2/\hbar c = 1/137.039$，这是一个很小的数，其精确值和含义都不清楚，只有用实验方法了解. 于是我们可以预期 I 的影响是小的. 已经知道，例如，薛定谔理论给出的原子能级相当精确. 因此，忽略 I 所引起的误差只能是很小的. 让我们看看 I 的影响[到 e^2 的一级近似，相当于式(9-32)中原作用量里 e 的二阶]. 取节 6-5 定义的跃迁几率幅 λ_{MM}，其中物质系统开始并终止于态 M. 若忽略 I，则零阶近似是

$$\lambda_{MM}^0 = \exp\left(-\frac{i}{\hbar} E_M t\right); \tag{9-66}$$

而一阶项是

1) J. A. Wheeler 和 R. P. Feynman, *Rev. Mod. Phys.*, vol.17, p.157, 1945.

$$\lambda_{MM}^{1} = \frac{1}{\hbar}\int_{t_i}^{t_f} \psi_M^*(q_f)\exp\left(\frac{i}{\hbar}S_{\text{mat}}\right) I\psi_M(q_i)\mathscr{D}q(t)$$

$$= \frac{-1}{2\hbar}\sum_k \int \psi_M^*(q_f)\exp\left(\frac{i}{\hbar}S_{\text{mat}}\right)$$

$$\cdot\int[j_{1k}^*(t)j_{1k}(s) + j_{2k}^*(t)j_{2k}(s)]\frac{4\pi}{2kc}$$

$$\cdot\exp(-ikc|t-s|)dtds\psi_M(q_i)\mathscr{D}q(t). \quad (9\text{-}67)$$

现在取 $t > s$ 并将结果加倍．节 5-1 中已经做过类似表达式的计算．对于现在这个例子，可得到

$$\lambda_{MM}^{1} = -\frac{i}{\hbar}(\Delta E)T\exp(-iE_M T/\hbar),$$

其中

$$\Delta E = i\sum_N \sum_k \frac{4\pi}{2kc}[(j_{1k}^*)_{MN}(j_{1k})_{NM} + (j_{2k}^*)_{MN}(j_{2k})_{NM}]$$

$$\cdot\int_0^\infty \exp\left[\frac{i}{\hbar}(E_M - E_N - \hbar kc)\tau\right]d\tau$$

$$= \sum_N 4\pi\hbar\int[|(j_{1k})_{NM}|^2 + |(j_{2k})_{NM}|^2]$$

$$\cdot[2kc(E_M - E_N - k\hbar c + i\varepsilon)]^{-1}\frac{d^3\mathbf{k}}{(2\pi)^3}. \quad (9\text{-}68)$$

它有实部和虚部，可将其写为

$$\Delta E = \delta E - \frac{i\hbar\gamma}{2}.$$

实部 δE 表示原子能级的微小移动，称为兰姆位移．这种位移是由兰姆和卢瑟福从实验上发现的．它是

$$\delta E = \sum_N \int [|(j_{1k})_{NM}|^2 + |(j_{2k})_{NM}|^2]\text{P.P.}$$

$$\cdot(E_M - E_N - \hbar kc)^{-1}\frac{4\pi\hbar}{2kc}\frac{d\,\mathbf{k}}{(2\pi)^3}, \quad (9\text{-}69)$$

虚部是

$$\frac{\hbar\gamma}{2}=\sum_N\int\left[|(j_{1k})_{NM}|^2+|(j_{2k})_{NM}|^2\right]\pi\delta$$

$$\cdot(E_M-E_N-\hbar kc)\frac{4\pi\hbar}{2kc}\frac{d^3\mathbf{k}}{(2\pi)^3}. \qquad (9\text{-}70)$$

原子保持在较高能级状态而不发射光子的几率幅正比于 $\exp[-i(E_m+\delta E-i\gamma/2)T/\hbar]$，而几率正比于 $\exp(-\gamma T)$. 即保持在态M中的几率以衰减率γ指数式减少. 物理上，它应该减少，因为M态中的原子可能发射光子而降到低能态N. 与式(9-53)比较表明，式(9-70)中的γ显然是从态M到所有低能态N的总跃迁率.

9-5 辐射场中的单电子

能量修正　为了研究电磁能量修正δE，我们将考虑最简单的情形：其中物质系统只有一个运动电荷(例如，具有无限重核的氢原子或真空中的自由电子)，其坐标记为$\mathbf{R}$. 于是 $\mathbf{j}=e\dot{\mathbf{R}}\exp(i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}/\hbar)$. 在此例中，$\mathbf{j}$包含$\dot{\mathbf{R}}$，正如在节7-3中讨论的那样，在考虑二阶项时我们必须相当小心. 对δE有一附加项来源于速度平方项$\dot{\mathbf{R}}^2$. 像节7-5中那样，用动量算符$\mathbf{p}$表示$\dot{\mathbf{R}}$，得

$$\delta E_1=\sum_N\int\frac{d^3\mathbf{k}}{2kc(2\pi)^3}\left(|\mathbf{p}_1e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}}|^2_{NM}+|\mathbf{p}_2e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}}|^2_{NM}\right)$$

$$\cdot\frac{4\pi e^2\hbar}{m^2(E_M-E_N-\hbar kc)}+\frac{4\pi e^2}{m}\int\frac{\hbar}{2kc}\frac{d^3\mathbf{k}}{(2\pi)^3}. \qquad (9\text{-}71)$$

问题 9-10　为什么不需要特别小心地在矩阵元中写出

$1/2\,[\mathbf{p}_1\exp(-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}/\hbar)+\exp(-i\mathbf{k}\cdot R/\hbar)p_1]$?

我们取最简单的情况，即自由电子静止的情况. 我们得到的任何场中的能量δE_R都将表示对静止能量的修正，或像

相对论中表明的那样，表示对质量的修正 $\delta m = \delta E_R/c^2$. 这就是所谓的**电磁质量修正**. 对于静止的自由粒子，状态是平面波. 若 M 态和 N 态中的动量分别是 $\mathbf{p}_M$ 和 $\mathbf{p}_N$，则矩阵元 $[\mathbf{p}_1\exp(-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}/\hbar)]_{NM}$ 是零，除非 $\mathbf{p}_N = \mathbf{p}_M - \mathbf{k}$，在此情况中，它是 $\mathbf{p}_{1N}$. 这样，对于初始处于静止的电子，矩阵元是零，而 δE_R 恰是式 (9-71) 的最后一个积分，它是无限大.

短波困难 这还不是问题的全部. 当消去 S_c 中的项 $\rho_k\rho_k/2k^2$ 时，我们曾指出，它表示点电荷之间的相互作用 $(1/2)\sum\limits_{ij} e_ie_j|\mathbf{q}_i - \mathbf{q}_j|^{-1}$，但是没有指出，在这个求和当中也必然包含一些无限大的项($i=j$ 的各项). 确实，对于单粒子，$\rho_k = e\exp(i\mathbf{k}\cdot\mathbf{q})$，于是 $(1/2)|\rho_k|^2/k^2 = 4\pi e^2/2k^2$，这个无限大的项是 $4\pi e^2\int(1/2)k^{-2}d^3k/(2\pi)^3$. 这里的无限大和上面 δE_R 中的无限大并不彼此对消，我们确实面临着困难；对动量 k 的积分二次发散. 量子电动力学给出了无意义的结果.

确实，我们使用的是带电粒子的非相对论处理. 物质的相对论处理（量子电动力学并没有改变）也不会除掉发散结果，尽管无限大的阶次可能改变. 对于零自旋的粒子，像 π 介子，阶也没有变，它仍是二次发散. 可以推测，对质量的修正有一个实验值可用. 就目前所知，带电的和中性的 π 介子在别的相互作用中唯一不同是电荷，即它们与电磁场的不同耦合方式. 带电 π 介子的质量 m_π 为 273.2 个电子质量，中性 π 介子的质量为 264.2 个电子质量，于是它们的差是 9.0 个电子质量(或 0.034 m_π)，即 4.6 MeV. 可以推测，这个差值代表电磁场中的能量.

如果我们任意地把积分停在某较高的动量 $k_{\max}$(这不是相对论不变的程序)，那么从式 (9-71) 的最后一项得到能量

$e^2(k_{max})^2/2\pi m_\pi c$，它是最大的项，只要 $\hbar k_{max}/c$ 远大于 π 介子质量 m_π. 若它等于 $0.034\ m_\pi c^2$，则 $(e^2/2\pi\hbar c)(\hbar k_{max}/m_\pi c)^2 = 0.034$ 或

$$k_{max} \simeq \frac{5.4 m_\pi c}{\hbar} \simeq \frac{0.8Mc}{\hbar},$$

其中M是质子质量. (大约在同样能量处切断，相对论给出 $\Delta E = 0.034 m_\pi$.) 因此，我们得出结论，今天量子电动力学(或说，与光子相互作用的粒子)的公式体系有缺陷. 这个缺陷在于我们处理超过质子质量的能量(或相应的频率，或波数)的方式. 困难出现于波长小于大约 $4\pi \times 10^{-14}$cm 的模.

对于自旋为 1/2 的电子，狄拉克理论证明，电子应该有一定的磁矩. 已经证明，由这种磁矩而带来的负磁能几乎完全可以抵销正电能. 其差仍然发散，尽管只是对数发散. 如果把切断假设应用于波长积分，在上面提到的波长极限切断，那么对电子质量的修正仅仅约为百分之三，然而无法检验它，因为我们找不出电子的中性类似物.

对于质子，其反常磁矩很大，以致磁能超过了电能，因而修正量是负值. 中子也是一个磁体，所以它的修正量也是负的. 因为质子磁矩较大，所以可以解释中子的质量比质子的大这一事实. 如果在质子质量数量级的能量处切断积分，那么得到正确的差值，不过这种方法太粗糙了，以致于无法计算出如此精确已知的能量 782.71±0.40 KeV[1] 就等价于这个质量差. 这些质量差(质子和中子的，带电和中性 π 介子的，正负和中性 Σ 超子的，带电和中性 K 介子的等等)给现代物理学提出了一种严重的问题，可能会指出，量子电动力学并不是可

---

1) 参看 Everling 等人文章中第 354 页，*Nucl. Phys.*, vol. 15, p. 342, 1960.

以用来计算电磁效应的完美理论．我们不知道究竟是量子电动力学本身有缺陷还是关于电荷在粒子内部分布的假设有错误．只有当我们有了关于这些粒子及其相互作用的更完美的理论，我们才能够确定目前的量子电动力学理论的局限性（如果有的话）．

9-6 兰姆位移

按照薛定谔方程，氢原子的第二能级是退化的．$2s$ 和 $2p$ 能级具有同样能量．同样，由狄拉克方程也得出 $2s_{1/2}$ 和 $2p_{1/2}$ 一对退化的能级．但是兰姆和卢瑟福在 1946 年发现，确实有一个小间隔（大约 3×10^6 分之一），$2s_{1/2}$ 的频率高出 1057.1 兆周．

尽管理论家们解释，这个能量差可能是由 I 项的效应引起的，但是直到 1947 年贝塞 (Bethe) 和外森科夫 (Weisskopf) 在这方面的工作之前，发散积分的无穷大扰乱了所有计算这个差值的企图．他们的推理过程如下：

首先，因为

$$\frac{1}{E_M-E_N-\hbar kc}=\frac{1}{\hbar kc}\frac{E_M-E_N}{E_M-E_N-\hbar kc}-\frac{1}{\hbar kc},\tag{9-72}$$

所以能量 (9-71) 可表示为三项之和：

$$\delta E=\delta E'+\delta E''+\delta E''',\tag{9-73}$$

其中

$$\delta E'=\frac{2\pi e^2}{m^2c^2}\int\frac{d^3k}{(2\pi)^3k^2}\cdot\sum_N\frac{(E_M-E_N)(|\mathbf{p}_1e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}}|^2_{NM}+|\mathbf{p}_2e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}}|^2_{NM})}{E_M-E_N-\hbar kc},\tag{9-74}$$

$$\delta E'' = -\frac{2\pi e^2}{m^2c^2}\int\frac{d^3k}{(2\pi)^3k^2}$$
$$\cdot\sum_N(|\mathbf{p}_1 e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}}|^2_{NM} + |\mathbf{p}_2 e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}}|^2_{NM}), \qquad (9\text{-}75)$$

$$\delta E''' = \frac{2\pi e^2\hbar}{mc}\int\frac{d^3k}{(2\pi)^3k}. \qquad (9\text{-}76)$$

项 $\delta E'''$ 和来源于库仑项 δE_c 的无穷大项均与电子的状态无关. 在将来的某种理论中也许(我们希望)能把它们化为有限的. 它们会对电子的静止质量贡献 δm. 如果 m_0 是力学质量，那么真实的实验质量 $m = m_0 + \delta m$，式中 $\delta mc^2 = \delta E''' + \delta E_c$. 在氢原子的总能量（包括粒子的静止能和束缚能)中，这种对能量的静止能修正当然是所希望的,但是当我们相对于电离态的自由粒子,测量所有束缚能时,我们已经包括了它. δm 项就这样确认了,因为它只是与静止电子有关的项,而与电子的运动或状态无关.

项 $\delta E''$ 可以简化; 可以取对 N 的求和，以便给出 $(p_1^2 + p_2^2)_{MM}$(用矩阵乘法规则). 对所有方向的 $\mathbf{k}$ 积分后，它变成 $(2/3)(\mathbf{p}\cdot\mathbf{p})_{MM}$，而

$$\delta E'' = -\frac{(\mathbf{p}\cdot\mathbf{p})_{MM}}{2m}\frac{8\pi e^2}{3mc^2}\int\frac{d^3k}{(2\pi)^3k^2}. \qquad (9\text{-}77)$$

我们也希望有一天这一项会是有限的. 即使对于自由电子情况,这一项也存在. 解释如下: 质量改变以后,机械动能 $p^2/2m$ 应变为下述表达式:

$$\frac{p^2}{2m} \simeq \frac{p^2}{2m_0}\left(1 - \frac{\delta m}{m_0}\right), \qquad (9\text{-}78)$$

项 $\delta E'''$ 必定表示 $-(p^2/2m_0)\delta m$. 但是我们已经将此项纳入计算中了;因为我们用 $p^2/2m$ 计算了薛定谔能级,其中 m 是实验质量.这一项也已辨认清楚了,因为它是运动自由电子的唯

一额外项，并且它正比于动能[1]. 最后，即使这些项解释错了，当我们计算 $2s$ 和 $2p$ 态的 δE 值之差时，这些项也会抵销掉，因为所有状态的 $\delta E'''$ 和 δE_c 相同，$\delta E''$ 也相同，因为对于两个态 $2s$ 和 $2p$，已经证明 $(p^2/2m)_{MM}$ 的值是相同的.

最后一项 $\delta E'$ 已经论证，偶极近似已经够用了，这时，矩阵元与 $\mathbf{k}$ 无关，因为

$$\int \frac{d^3\mathbf{k}}{k^2} \frac{1}{E_M - E_N - \hbar kc} = \frac{4\pi}{\hbar c} \ln \frac{\hbar k_{\max} c}{E_M - E_N}, \qquad (9\text{-}79)$$

我们得到

$$\delta E' = -\frac{e^2}{\pi m^2 \hbar c^3} \sum_M \ln \left(\frac{\hbar k_{\max} c}{E_M - E_N}\right) \cdot (E_M - E_N) \frac{2}{3} |\mathbf{p}_{NM}|^2. \qquad (9\text{-}80)$$

因为氢原子的诸状态和相应的矩阵元是已知的，所以可以算出其求和，唯一的问题是如何取 $\hbar k_{\max} c$ 的值. 贝思 (Bethe) 曾论证过，非相对论近似在此处有问题，如果作完全的相对论计算将得出，$\hbar k_{\max} c$ 为 mc^2 的量级. 令 $\hbar k_{\max} c = mc^2$，给出大约 1000 兆周的值，所以贝思知道，他是运行在正确的轨道上.

剩下的问题是用狄拉克波函数和态按相对论来计算. 只有用这种方式才能精确地确定有效的 $k_{\max}$. 结果是相当混乱的，因为难于确认各个无穷大项. 直接地在某个很大的动量处将其切断再取其差是行不通的，因为这未必是一个相对论不变的程序，原因是它用不同的方式处理动量和能量. (已经在脚注中指出了这一点的一个推论.)解决这个混乱的一个方

1) 对于静态电子，式 (9-77) 暗含的 δm 是 $(8\pi e^2/3c^2)\int \delta^3 k/k^2$，它不等于由 $\delta E/c^2$ 得到的 δm. 这是由于我们限于非相对论近似. 当完全相对论分析完成后，两种计算 δm 的方式一致.

法是许温格提出的；他证明了如何能使相对论不变性在整个计算过程中明显保持下来，并能分辨各个无限大项．另一个方法是费曼创立的，他给出了切断无穷积分的相对论不变程序．这里我们将举例说明后一种方法．

这一次电磁场的总效应包括了库仑相互作用，在作用量中用附加项 $I+S_c$ 表示．在式(9-64)中 I 表示式的相对论不变性并不是不言而喻的，因为这些公式是用 $\mathbf{k}$ 和 t，而不是用 $\mathbf{R}$ 和 t 或者用 $\mathbf{k}$ 和 ω 表示的．让我们用频率 ω 和波数 $\mathbf{k}$ 为变量来表示 I．先注意

$$\int_{-\infty}^{\infty}\exp(-ikc|\tau|-i\omega\tau)d\tau = \frac{2ikc}{\omega^2-k^2c^2+i\varepsilon} \tag{9-81}$$

或

$$\exp(-ik|t-s|c)=\int\frac{2ikc\,d\omega/2\pi}{\omega^2-k^2c^2+i\varepsilon}\cdot\exp[i\omega(t-s)]. \tag{9-82}$$

若我们定义

$$j(\mathbf{k},\omega)=\int j_k(t)\exp(i\omega t)dt = \iint j(\mathbf{R},t)\exp(-\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}-\omega t)d^3\mathbf{R}dt, \tag{9-83}$$

则 I 变成

$$I=-2\pi\int\frac{|j_1(\mathbf{k},\omega)|^2+|j_2(\mathbf{k},\omega)|^2}{\omega^2-k^2c^2+i\varepsilon}\frac{d^3\mathbf{k}d\omega}{(2\pi)^4}. \tag{9-84}$$

这个表达式在 ω 和 $\mathbf{k}$ 中的相对论对称性已经清楚了，因为 $\omega^2-\mathbf{k}^2c^2$ 是洛仑兹变换下的不变量．然而，电流还未以相对论对称方式出现．我们本应该期望有一个相对论不变组合，像 $c^2\rho^2-\mathbf{j}\cdot\mathbf{j}$，因为 $c\rho$ 和 $\mathbf{j}$ 形成了一个四矢．不过若我

们定义

$$\rho(\mathbf{k},\omega)=\int\rho_k(t)\,e^{i\omega t}dt$$

$$=\iint\rho(\mathbf{R},t)e^{-i(\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}-\omega t)}d^3\mathbf{R}dt, \qquad (9\text{-}85)$$

则作用量的库仑部分是

$$S_c=\int\frac{[\rho(\mathbf{k},\omega)]^2}{k^2}d\omega=\int\frac{(\omega^2\rho^2/k^2)-\rho^2c^2}{\omega^2-k^2c^2}d\omega, \qquad (9\text{-}86)$$

上述结果是直接用 ω^2/k^2-c^2 乘以分子和分母得到的. 而电流守恒定律:

$$-\frac{\partial\rho}{\partial t}=\nabla\cdot\mathbf{j} \qquad (9\text{-}87)$$

变成

$$\omega\rho(k,\omega)=\mathbf{k}\cdot\mathbf{j}(\mathbf{k},\omega). \qquad (9\text{-}88)$$

换个方法,若我们把 $\mathbf{j}$ 和 $\mathbf{k}$ 方向上的分量叫 j_3, 则 $\omega\rho/k=j_3$, 于是综合在一起有

$$I+S_c=-2\pi\int\{[|j_1(\mathbf{k},\omega)|^2+|j_2(\mathbf{k},\omega)|^2$$
$$+|j_3(\mathbf{k},\omega)|^2-c^2|\rho(\mathbf{k},\omega)|^2]/$$
$$[\omega^2-k^2c^2+i\varepsilon]\}\frac{d^3\mathbf{k}d\omega}{(2\pi)^4}. \qquad (9\text{-}89)$$

三个 j 项之和恰是 $\mathbf{j}(\mathbf{k},\omega)\cdot\mathbf{j}(\mathbf{k},\omega)$, 上式的四维不变性是明显的.

鉴于目前我们所知甚少, 现在可以建议,在式(9-89)的被积函数中添加一个因子

$$\left(\frac{-\Lambda^2}{\omega^2-k^2c^2-\Lambda^2+i\varepsilon}\right)^2$$

(其中 Λ 是某一非常高的频率),人为地使积分收敛.因为当 ω 和 k 值很小时这个因子是 1; 而当 ω 和 k 的值大时,它切断积

分．而且这个因子显然不破坏表达式的相对论不变性．所有的物理量都按 $I+S_c$ 中有这个切断因子的假定来进行计算．如果它们在大 Λ 处对 Λ 不敏感(如兰姆位移)，那么理论值就是靠得住的．另一方面，如果结果敏感地取决于 Λ (像带电和中性 π 介子的质量差)，则此结果没有定量的意义，因为切断函数是任意的，并且不是完全令人满意的．这就是量子电动力学的现状．

问题 9-11 用下述方法表明切断函数不是完全令人满意的，即论证，用节 9-4 中的方法计算的 γ 在切断之后改变了，而发射真实光子的几率不会因此而改变，因为这样的光子有 $\omega=kc$，使切断因子精确等于一．这样，无法得到几率平衡(即原子发射的几率加上原子不发射的几率不再等于一)．这个问题所提出的困难还没有解决． 还不知道在高频时对量子电动力学应作出什么修正，才能同时使全部结果有限、保持相对论不变性并使所有可能情况的几率之和等于一．

问题 9-12 用下式把 $I+S_c$ 变换到空间坐标

$$\int e^{i(\mathbf{K}\cdot\mathbf{R}-\omega t)}\frac{cd^3\mathbf{k}d\omega/(2\pi)^4}{(2\pi)^4(\omega^2-k^2c^2+i\varepsilon)}=\frac{i}{(t^2c^2-R^2-i\varepsilon)(2\pi)^2}$$

$$=\frac{1}{4\pi}\delta_+(t^2c^2-R^2). \tag{9-90}$$

[注意：常常把函数 $-\pi i/(x-i\varepsilon)$ 写成 $\delta_+(x)$，并且我们在此已引入这一惯例．]于是得

$$I+S_c=\frac{1}{2c}\int[c^2\rho(\mathbf{R}_1,t_1)\rho(\mathbf{R}_2,t_2)-\mathbf{j}(\mathbf{R}_1,t_1)\cdot\mathbf{j}(\mathbf{R}_2,t_2)]\cdot\delta_+[(t_1-t_2)^2c^2-|\mathbf{R}_1-\mathbf{R}_2|^2]d^3\mathbf{R}_1d^3\mathbf{R}_2dt_1dt_2. \tag{9-91}$$

9-7 光的发射

在节 9-4 中，我们求出了当物质系统与电磁场相互作用时会发生某种事情的几率幅的表达式，如式(9-60)及其后面的阐述所表明的那样．那里的推导只限于一种特殊情况，即

在初态和终态时，场都处于真空态而不存在光子．结果，路径积分中的作用量 S_{mat} 必须用等效作用量 $S'_{\text{mat}} = S_{\text{mat}} + I$ 来代替．在一般情况，初、末态都有光子．作为例子，设初态中不存在光子，而在终态则只有一个光子，其动量为 $\hbar\mathbf{L}$，极化 1．对以前的计算，所要做的唯一改变是在定义 S 的积分［即式 (9-61)］中有所改变．现在我们将使用

$$X' = \frac{\pi}{k}\int \exp\left[\frac{i}{\hbar}(S_{\text{mat}} + S_{\text{rad}})\right]\mathscr{D}a_{1k}\mathscr{D}a_{2k}, \tag{9-92}$$

其中路径积分在真空初态和真空加一个光子组成的终态之间进行．于是，除 $1\mathbf{L}$ 以外的每个振子由初态 $n=0$ 到终态 $n=0$，所以这些振子的因子 X_{1k} 全不变．只有单个振子 $1\mathbf{L}$ 的贡献改变了；现在它变成

$$X'_{1k} = \int \exp\left\{\frac{i}{\hbar}\int\left[\sqrt{4\pi}(j_{1l}^* a_{1l} + j_{1l}a_{1l}^*) + \dot{a}_{1l}^*\dot{a}_{1l}\right.\right.$$
$$\left.\left. - k^2c^2a_{1l}^*a_{1l} - \frac{\hbar Lc}{2}\right]dt\right\}\mathscr{D}a_{1l}. \tag{9-93}$$

这个表达式与式 (9-63) 相同，只是振子路径取在态 $n=0$ 与态 $n=1$ 之间，而不是以前表达式中的 $n=0$ 和 $n=0$ 的态之间．我们已在节 8-9 得到受迫谐振子的性质，可以用那一节的结果写出

$$X'_{1L} = \left(\sqrt{\frac{2\pi\hbar}{Lc}}\int j_{1L}e^{iLct}dt\right)X_{1L}, \tag{9-94}$$

其中 X_{1L} 是前面已经计算过的从 $n=0$ 到 $n=0$ 态的因子．因此，显然有：完全的因子 X' 就是原来的因子 X 乘以

$$\sqrt{\frac{2\pi\hbar}{Lc}}\int j_{1L}e^{iLc}dt,$$

并且我们找到几率幅为

$$几率幅=\sqrt{\frac{2\pi\hbar}{Lc}}\int \exp\left[\frac{i}{\hbar}(S_{mat}+I)\right]$$

$$\cdot\int j_{1L}e^{iLct}\,dt\,\mathscr{D}q. \qquad (9\text{-}95)$$

以前计算过的微扰论表示式等价于跃迁元

$$\sqrt{\frac{2\pi\hbar}{Lc}}\int \exp\left(\frac{i}{\hbar}S_{mat}\right)\int j_{1L}e^{iLct}\,dt\,\mathscr{D}q, \qquad (9\text{-}96)$$

于是我们看到，最后结果与微扰论所给出的相似，只有下述不同之处．跃迁几率幅必须用完全等效作用量 $S'_{mat}=S_{mat}+I$ 计算，而不能只用 S_{mat}． I 的影响是使能级改变一点儿，像我们讨论过的那样，但也使能量值变得更为复杂．结果是，发射光产生的光谱线呈现一个小宽度，称为谱线的自然光度．我们不再进一步深入这个计算，而把这个课题以及推广到几个光子进入和离开系统的问题留给那些希望特别详细研究量子电动力学的读者．

9-8 小结

这个方法的评述　　在本章中，我们已经大量分析了量子电磁场．回顾其中心思想和结果是值得的．分离库仑相互作用和使用行波是达到目的的技术手段，而基本结果是公式(9-89)［或与它等价的式(9-91)］． 让我们用式(9-1)那样更一般的观点来讨论这个结果．

假设我们有一个可以用下述作用量描述

$$S=S_1(\mathbf{q})+S_2(\mathbf{q},\mathbf{A},\phi)+S_3(\mathbf{A},\phi) \qquad (9\text{-}97)$$

的系统，其中 $S_1(\mathbf{q})$ 是只有物质时的作用量；S_2 是物质与场相互作用的作用量；S_3 是只有场时的作用量；而 $\mathbf{q}$ 表示物质的所有坐标；用 $\mathbf{A}$ 和 ϕ 描述场．于是任何事件的几率幅由计算下式的积分得出：

$$K = \int \exp\left\{\frac{i}{\hbar}[S_1(\mathbf{q}) + S_2(\mathbf{q},\mathbf{A},\phi) + S_3(\mathbf{A},\phi)]\right\} \mathscr{D}\mathbf{q}\mathscr{D}\mathbf{A}\mathscr{D}\phi, \tag{9-98}$$

当然应受该问题中的边界条件的限制．在这个小结中，我们将假设场的边界条件是初始和终了时刻都不存在光子（即由场的某态到基态），并把这个条件缩写为 gnd-gnd．然后我们将考虑先对 $\mathbf{q}$ 积分，再对 $\mathbf{A}$ 和 ϕ 积分的结果．到目前为止，我们的作法不是这样，而是相当于先对 $\mathbf{A}$ 和 ϕ 积分，而把对 $\mathbf{q}$ 的积分留作后一步．

通常 $S_2(\mathbf{q},\mathbf{A},\phi)$ 是场变量 $\mathbf{A}$ 和 ϕ 的线性函数，可以写为

$$S_2 = \int [\rho(\mathbf{R},t)\phi(\mathbf{R},t) - \mathbf{j}(\mathbf{R},t) \cdot A(\mathbf{R},t)]d^3\mathbf{R}dt, \tag{9-99}$$

其中 ρ 和 $\mathbf{j}$ 是电荷密度和电流密度，它们只与 $\mathbf{q}$ 有关．然后对 $\mathbf{A}$ 和 ϕ 的积分容易完成，因为它是高斯型积分．式 (9-91) 的任务是告诉我们这个积分的值，即

$$\int_{\text{gnd}}^{\text{gnd}} \exp\left\{\frac{i}{\hbar}\left[S_3(\mathbf{A},\phi) + \int (\rho\phi - \mathbf{j}\cdot\mathbf{A})d^3\mathbf{R}dt\right]\right\} \cdot \mathscr{D}\mathbf{A}\mathscr{D}\phi = \exp\left(\frac{i}{\hbar}J\right), \tag{9-100}$$

其中的 J 在式 (9-91) 中叫 $I + S_c$，它是

$$J = i\int [c^2\rho(\mathbf{R}_1,t_1)\rho(\mathbf{R}_2,t_2) - \mathbf{j}(\mathbf{R}_1,t_1) \cdot \mathbf{j}(\mathbf{R}_2,t_2)]\delta_+[(t_1 - t_2)^2c^2 - |\mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_2|^2]d^3\mathbf{R}_1d^3\mathbf{R}_2dt_1dt_2 \tag{9-101}$$

（对于 $\mathbf{R}$ 和 t 的任何函数 ρ 和 $\mathbf{j}$）．式 (9-101) 在动量空间中的表达式为式 (9-89)．

在式 (9-98) 的应用中，这些 ρ 和 $\mathbf{j}$ 是 $\mathbf{q}$ 和 $\dot{\mathbf{q}}$ 的某种函数，于是我们得到结果

$$K(\text{gnd, gnd}) = \int \exp\left\{\frac{i}{\hbar}\left[S_1(\mathbf{q}) + J(\mathbf{q})\right]\right\}\mathscr{D}\mathbf{q}, \tag{9-102}$$

其中 $\mathbf{q}$ 的函数 $J(\mathbf{q})$ 由式 (9-101) 给出，只须代入正确的 ρ 和 $\mathbf{j}$. 这就概括了 gnd-gnd 跃迁的结果. 我们把 $\mathbf{J}(\mathbf{q})$ 与 $S_1(\mathbf{q})$ 相加，以此表示场对粒子作用量的修正效应. 于是电动力学的中心公式是普遍结果式 (9-100) 与 (9-101).

量子电动力学的一般公式体系 从另一方面来研究这些问题也是有意思的，即先对物质坐标积分，后对场坐标积分. 我们将只限于一般简短地描述这种程序所产生的结果. 如果在式 (9-98) 中我们先仔细考虑对 $\mathbf{q}$ 的积分，那么因子 $\exp(iS_3/\hbar)$ 是常数，并且可以不考虑. 因此，若我们再定义

$$T[\mathbf{A}, \phi] = \int \exp\left\{\frac{i}{\hbar}\left[S_1(\mathbf{q}) + S_2(\mathbf{q}, \mathbf{A}, \phi)\right]\right\}\mathscr{D}\mathbf{q}, \tag{9-103}$$

则可以把式 (9-98) 写为

$$K = \int \exp\left[\frac{i}{\hbar} S_3(\mathbf{A}, \phi)\right] T[\mathbf{A}, \phi]\mathscr{D}\mathbf{A}\mathscr{D}\phi. \tag{9-104}$$

这个 K 给出粒子经过一定的运动而场经受一定跃迁的几率幅. 像所有其他几率幅一样，它是所有可能事件的几率幅的和. 每个单独的可能事件的几率幅由粒子在特定场 $\mathbf{A}$, ϕ 中运动的几率幅 $T(\mathbf{A}, \phi)$ 乘以场是 $\mathbf{A}$, ϕ 的几率幅 $\exp(iS_3/\hbar)$ 构成. 在求和过程中，我们要遍及所有可能的场 $\mathbf{A}$, 和 ϕ.

由式 (9-104) 给出的这个定则是整个量子电动力学中的普遍基本规则. 即使当泛函 $T[\mathbf{A}, \phi]$ (粒子在外势 $\mathbf{A}$, ϕ 中运动的几率幅) 不可能表示为路径积分时，它也是正确的公

式. 例如，对于由狄拉克方程描述的自旋为 1/2 的相对论粒子，量 $T(\mathbf{A},\phi)$ 不可能用基于任何适当的作用量的简单路径积分描述. 然而，用其他方法（例如由狄拉克方程）计算 $T(\mathbf{A},\phi)$ 是可能的. 在这个泛函的形式推导出来以后，几率幅 K 原则上可以由式 (9-104) 得出.

在阐述 (9-104) 形式的量子电动力学定律时，我们已经把电磁场的性质从它作用的粒子(或粒子系统)的性质中分离出来了.这种分离能够实现这件事本身就是一个重要成果.例如,泛函 $T(\mathbf{A},\phi)$ 可能表示某个核的行为，然而对这个核的性质并不完全了解. 但是只要我们知道了核在外场中的行为,我们就可以解涉及核的量子电动力学问题.

当然，为了严格应用式 (9-104)，对于所有 $\mathbf{A}$ 和 ϕ，必须知道 T 与 $\mathbf{A}$ 和 ϕ 的泛函关系,但是很少有可能得到这么多信息. 即使能得到,对 $\mathbf{A},\phi$ 的路径积分也可能不容易做. 不过，实际上这个公式非常有用. 有时 T 可以近似地用指数函数表示,这个指数是 $\mathbf{A}$ 和 ϕ 的线性函数，恰恰正是式 (9-99) 的形式. 从一般公式 (9-100) 和 (9-101) 可以直接得到结果. 更经常地，T 可以表示为遍及这种带有各种 ρ 和 $\mathbf{j}$ 的指数形式的和或积分,式 (9-104) 的结果相应于对含 $\exp(iJ/\hbar)$ 的表达式求和或积分，式中 J 由式 (9-101) 给出，它包含相应的 ρ 和 $\mathbf{j}$.

在大多数实际情况中，T 可以表示为 $\mathbf{A}$ 和 ϕ 的幂级数. 其前几项可以从把 $\mathbf{A}$ 和 ϕ 当成小微扰的物质理论中找到. 随后代入式 (9-104) 并对 $\mathbf{A}$，ϕ 积分，给出 K 的相应微扰展开 ($e^2/\hbar c$ 的幂). 可以发现，

$$\int A_i(\mathbf{R}_1,t_1)A_j(\mathbf{R}_2,t_2)\exp\left[\frac{i}{\hbar}S_3(\mathbf{A},\phi)\right]\mathscr{D}\mathbf{A}\mathscr{D}\phi$$
$$=2\hbar\delta_+[(t_1-t_2)^2c^2-|\mathbf{R}_1-\mathbf{R}_2|^2]$$

这类必需的路径积分可以做出，办法是：把一般公式(9-100)和(9-101)两边展开成ρ，$\mathbf{j}$ 的幂级数，再将相应的项作对比。这里我们不再进一步深入这些内容，而建议读者去参考有关文献(例如，R. P. 费曼所著《电磁相互作用量子理论的数学表述》的第8节。*Phys. Rev.*, vol. 80, p. 440, 1950)。

第十章 统计力学

前几章我们讨论了系统从一个已知状态跃迁到另一个状态的情况．在大多数实际物理情形中，初态并不完全确定．系统可能以某个几率处于某个状态而以不同几率处于另一个状态，这些几率与状态有关．在此情况下，终态同样是不定的，它是由各个可能的初态按相应的几率产生的各个态的组合．或许我们不关心系统恰好到达某特殊终态的几率，而只关心最后到达这一组状态中任何一个的几率．

一个特别有意思的是相当于某温度 T 时处于热力学平衡的情况，这时状态有统计不确定性．处于热力学平衡态的量子力学系统可以存在于各种不同的能级．量子统计力学的结果表明，系统处于能量为 E 的状态的几率正比于 $\exp(-E/kT)$，式中 kT 是以自然能量为单位度量的温度．(换算因子 k 是著名的玻耳兹曼常数，其值为 1.38047×10^{-16} 尔格/°C，或 1 电子伏每 11,606 K．

本书将既不推导也不讨论这个指数分布定律．我们强调，能量 E 是整个系统的能量．如果某能级是退化的，则在此特殊能级上的每一个状态有相同的几率．这意味着，系统具有此特殊能量值的总几率要增大一个因子，这个因子相应于在此退化能级中的状态数．

上面给出的指数定律还不是真正的几率分布，因为它尚未归一化．归一化因子可以写成 $1/Z$，于是系统处于能量 E_i 的状态(这次设它不退化)的几率是

$$p_i = \frac{1}{Z} e^{-E_i\beta}, \tag{10-1}$$

其中 $\beta = 1/kT$. 这意味着

$$Z = \sum_i e^{-E_i\beta}. \tag{10-2}$$

一个等价的归一化过程是定义一个能量 F，使得

$$p_i = e^{-\beta(E_i-F)}. \tag{10-3}$$

F 称为亥姆霍兹自由能. 当然,其值与温度 T 有关,尽管各个能级 E_i 与 T 无关. 显然,

$$Z = e^{-\beta F}. \tag{10-4}$$

10-1 配分函数

系统处于热平衡的各种物理性质可以由指数分布函数推导出来. 设 A 是某性质的度量，它在第 i 个状态中的平均值是

$$A_i = \int \phi_i^* A \phi_i dV, \tag{10-5}$$

其中积分取遍系统的体积. A 对整个系统的统计平均是

$$\bar{A} = \sum p_i A_i = \frac{1}{Z} \sum A_i e^{-E_i\beta}. \tag{10-6}$$

例如,能量本身的平均值(或称期待值)是

$$U = \sum p_i E_i = \frac{1}{Z} \sum E_i e^{-\beta E_i} = \sum E_i e^{-\beta(E_i-F)}. \tag{10-7}$$

如果已知归一化因子 Z 是温度的函数,那么式(10-7)的和容易求出. 由式(10-2),我们有

$$\sum E_i e^{-\beta E_i} = -\frac{\partial Z}{\partial \beta} = kT^2 \frac{\partial Z}{\partial T}. \tag{10-8}$$

这意味着

$$U = \frac{kT^2}{Z}\frac{\partial Z}{\partial T} = kT^2\frac{\partial \ln Z}{\partial T} = F - T\frac{\partial F}{\partial \beta}$$

$$= \frac{\partial}{\partial \beta}(\beta F). \tag{10-9}$$

我们已经把对温度的导数写成偏导数，因为诸如系统体积或任何外场等决定系统能级的其他变量全都保持固定.

值得看一看，当诸如体积等其他变量改变时，能量期待值发生什么变化. 设系统处于特定状态 E_i，使某参数 α 的值发生一个小改变. 使用一阶微扰法发现，一阶能量改变等于一阶哈密顿量改变的期待值，即

$$E_i + \Delta E_i = \int \phi_i^*(H + \Delta H)\phi_i dV,$$

$$\Delta E_i = \int \phi_i^* \Delta H \phi_i dV. \tag{10-10}$$

使用经典物理术语，我们应该说，比值 $\Delta H/\Delta\alpha$ 是与参数 α 相关的"力". 在此参数是体积的情况下，这个力就是负压强. 即用下面的关系

力×参数的改变＝能量的改变

来定义力的概念，或者说，

$$f_\alpha = \frac{\partial H}{\partial \alpha}. \tag{10-11}$$

当 P 为压强而 V 是体积时，便得到一个例子

$$-P\Delta V = \Delta E. \tag{10-12}$$

我们把力的期待值写成

$$\bar{f}_\alpha = \overline{\left(\frac{\partial H}{\partial \alpha}\right)} = \sum p_i \left(\frac{\partial H}{\partial \alpha}\right)_i = \sum p_i \frac{\partial E_i}{\partial \alpha}$$

$$= \sum \frac{1}{Z}\frac{\partial E_i}{\partial \alpha} e^{-E_i/kT} = -\frac{kT}{Z}\frac{\partial}{\partial \alpha}\left(\sum e^{-E_i/kT}\right)$$

$$= -\frac{kT}{Z}\frac{\partial Z}{\partial \alpha}, \tag{10-13}$$

于是

$$\bar{f} = -\frac{1}{\beta}\frac{\partial \ln Z}{\partial \alpha}, \qquad (10\text{-}14)$$

其中 β 和其他参数保持为常数. 用式 (10-4) 可把它写成

$$\bar{f}_\alpha = \frac{\partial F}{\partial \alpha}. \qquad (10\text{-}15)$$

若参数 α 是体积 V，则 $-\bar{f}_\alpha$ 是压强 P，有

$$P = -\frac{\partial F}{\partial V}. \qquad (10\text{-}16)$$

一系统处于常温下，当其体积改变一无穷小量时，会同时发生两件事情. 其一是每个能级稍有移动. 其二是处于恒温(例如用一个热池来维持恒温)平衡的系统与每个能级相联系的几率也稍微变化(因为能级变化). 如果只有能级变化，那么系统总能量的变化将相应于这个变化对全部能级的平均. 根据前面的讨论，这相应于压强乘以体积变化. 然而，为了保持温度固定，必然发生状态分布的某种重新调整. 这样，总能量一定还有一个变化，称其为 dQ. 这部分能量将传递给保持其温度不变的外部系统，例如上述的热池，这个过程叫热交换. 于是

$$dU = -PdV + dQ. \qquad (10\text{-}17)$$

从式 (10-17) 给出的 U 表达式里容易求出 dQ. 当体积变化 dV 时，每个能级 E_i 变化 dE_i，亥姆霍兹自由能变化 dF. 这样，总能量改变是

$$dU = \sum dE_i e^{-\beta(E_i-F)} + \beta dF \sum E_i e^{-\beta(E_i-F)}$$
$$- \beta \sum E_i dE_i e^{-\beta(E_i-F)}. \qquad (10\text{-}18)$$

此表达式中第一项是 dE_i 的期待值，正如我们已经解释过的，它是 $-PdV$. 剩下两项构成 dQ. 这两项也可以用式 (10-2) 中的和的导数表示，最后用 F 表示. 事实上，我们发现，

$$dQ = T \frac{\partial^2 F}{\partial T \partial V} dV. \tag{10-19}$$

从式(10-17)也能看出这是对的,式(10-17)给出

$$dQ = \frac{\partial U}{\partial V} + P = \frac{\partial}{\partial V}\left(F - T\frac{\partial F}{\partial T}\right) - \frac{\partial F}{\partial V}$$

$$= -T\frac{\partial^2 F}{\partial T \partial V}. \tag{10-20}$$

式(10-19)给出了在温度不变条件下体积改变 dV 时的热交换量 dQ. 如果改变任何其他参数,也会得到类似结果.例如,如果改变温度 T 而保持体积 V 不变,则热交换等于总能量变化,即

$$\Delta Q = \frac{\partial U}{\partial T} = \frac{\partial}{\partial T}\left(F - T\frac{\partial F}{\partial T}\right)\Delta T$$

$$= -T\frac{\partial^2 F}{\partial T^2}\Delta T. \tag{10-21}$$

于是,一般地,我们有

$$\Delta Q = -T\left(\frac{\partial^2 F}{\partial T\, \partial V}\Delta V + \frac{\partial^2 F}{\partial T \partial \alpha}\Delta\alpha + \frac{\partial^2 F}{\partial T^2}\Delta T\right). \tag{10-22}$$

式(10-22)的右边是 T 乘以量 $S = -(\partial F/\partial T)$ 的总变化,量 S 称为熵;亦即

$$\Delta Q = T\Delta S, \tag{10-23}$$

$$S = -\frac{\partial F}{\partial T}, \tag{10-24}$$

$$U = F - TS. \tag{10-25}$$

显然,如果知道了可用温度、体积、外场等表示的单个函数,即配分函数 Z, 就可以求出内能、熵、压强等等所有标准热力学量. 直接求 Z 的微商,或等价地求自由能 F 的微商,就能得到这些热力学量.

要确定某些物理量，即使是系统处于热平衡，所需要的信息也不只是单个配分函数．例如，设系统处于具有坐标 x 的组态空间中，则发现系统位于 x 的几率是多少？我们知道，如果系统处于由波函数 $\phi_i(x)$ 定义的单态中，那么，发现它处于 x 的几率是这波函数的模方 $\phi_i^*\phi_i$．这样，发现所有可能状态平均处于 x 的几率是

$$P(x)=\frac{1}{Z}\sum_i \phi_i^*(x)\phi_i(x)e^{-\beta E_i}. \qquad (10\text{-}26)$$

在一般情况下，若我们对某个量 A 感兴趣，则其期待值是

$$\overline{A}=\frac{1}{Z}\sum_i A_i e^{-\beta E_i}=\frac{1}{Z}\cdot\sum_i\int\phi_i^*(x)A\phi_i(x)e^{-\beta E_i}dx. \qquad (10\text{-}27)$$

显然，如果知道了函数

$$\rho(x',x)=\sum_i \phi_i(x')\phi_i^*(x)e^{-\beta E_i}, \qquad (10\text{-}28)$$

则所有像式(10-27)那样的期待值都能得到．因为出现在式(10-27)积分中的函数 A 是一个算符，它只作用于那个表达式中的 ϕ_i，而不作用于 ϕ_i^*，所以知道了式(10-28)中函数就足够了．使用量 $\rho(x',x)$ 时，可以设想 A 只作用于 x'，之后，在 $A\rho(x',x)$ 中令 x' 等于 x，最后再遍及所有 x 值积分．这个过程称为找出 $A\rho$ 的迹．

由 $\rho(x',x)$ 的定义，很清楚有

$$P(x)=\frac{1}{Z}\rho(x,x), \qquad (10\text{-}29)$$

又因几率 $P(x)$ 是归一化的，所以它遍及 x 的积分得一，即

$$Z=\int\rho(x,x)dx=\mathrm{Tr}[\rho], \qquad (10\text{-}30)$$

其中 Tr 是"迹"这个词的缩写．量 $\rho(x',x)$ 称为密度矩阵[更明确地说是对应于温度 T 的统计密度矩阵；"密度矩阵"这

个词也广泛应用于无论是否处于热平衡的一般系统，并且通常用函数 $\rho(x', x)$ 的归一化型式，即把此函数写作 $\rho(x'x)/Z$]. 统计力学的普遍问题是计算式(10-28)，以便找出密度矩阵．如果我们只关心传统的热力学变量，那么只需求密度矩阵的迹(或对角和)，它就给出配分函数 Z.

10-2 计算路径积分

式(10-28)中给出的密度矩阵的表达式与传播子的一般表达式极其相似，后者曾在第四章中推导过，并在式(4-59)中给出

$$K(x_2, t_2; x_1, t_1) = \sum_i \phi_i(x_2)\phi_i^*(x_1)e^{-\frac{i}{\hbar}E_i(t_2-t_1)} \tag{10-31}$$

此表达式成立的条件是，系统哈密顿量是不随时间变化的常量，并且 $t_2 > t_1$. 然而这个条件已隐含在统计力学中了．因为只有哈密顿量不随时间变化，系统才能达到平衡．式(10-31)和式(10-28)形式上的不同在于指数上的变量．如果式(10-31)中的时间差 $t_2 - t_1$ 换成 $-i\beta\hbar$，那么密度矩阵的表达式在形式上与传播子的表达式一样，相应的传播子具有负虚时间间隔.

我们可以从另一观点来进一步阐述这两个表达式之间的类似性．我们把密度矩阵写得看起来更像传播子一点，即把 $\rho(x_2, x_1)$ 写为 $k(x_2, u_2; x_1, u_1)$，其中

$$k(x_2, u_2; x_1, u_1) = \sum_i \phi_i(x_2)\phi_i^*(x_1)e^{-[(u_2-u_1)/\hbar]E_i}. \tag{10-32}$$

这样，当 $x_2 = x'$, $x_1 = x$, $u_2 = \hbar\beta$, $u_1 = 0$ 时，式(10-32)就变得与式(10-28)完全一致了.

若求 k 对 u_2 的偏导数，则得

$$-\hbar\frac{\partial k}{\partial u_2}=\sum_i E_i\phi_i(x_2)\phi_i^*(x_1)e^{-[(u_2-u_1)/\hbar]E_i}. \qquad (10\text{-}33)$$

但是我们记得，$E_i\phi_i(x')=H\phi_i(x')$；于是当我们把 H_2 理解为只作用在变量 x_2 上的算符，我们就可以得到

$$-\hbar\frac{2k(2,1)}{\partial u_2}=H_2k(2,1), \qquad (10\text{-}34)$$

或者将其换个形式，

$$-\frac{\partial\rho(2,1)}{\partial\beta}=H_2\rho(2,1). \qquad (10\text{-}35)$$

我们注意到，ρ 的微分方程类似于传播子 k 的薛定谔方程，后者是在第四章介绍的，并且由式 (4-25) 给出。这里，我们可以把它重写为

$$-\frac{\hbar}{i}\frac{\partial K(2,1)}{\partial t_2}=H_2K(2,1) \qquad 当\ t_2>t_1. \qquad (10\text{-}36)$$

在第四章中已经知道，传播子 $K(2,1)$ 是方程 (10-36) 的格林函数。在同样意义上，密度矩阵 $\rho(2,1)$ 是方程 (10-35)的格林函数。

对于只包含动量和坐标的简单哈密顿量，我们能把传播子写成路径积分。例如，若哈密顿量由下式给出：

$$H=-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2}+V(x), \qquad (10\text{-}37)$$

则一小段时间间隔 $t_2-t_1=\varepsilon$ 传播子的解是

$$K(2,1)=\sqrt{\frac{m}{2\pi i\hbar\varepsilon}}\exp\left[\frac{im}{2\hbar}\frac{(x_2-x_1)^2}{\varepsilon}-\frac{i}{\hbar}\varepsilon V\left(\frac{x_2+x_1}{2}\right)\right]. \qquad (10\text{-}38)$$

将其代入式 (10-36)，上式便可直接证明。将许多式 (10-38)

形式的传播子相乘，并取时间间隔 ε 趋向于零而乘积的项数变为无限大的极限，我们便得到了描述一段有限时间的传播子的路径积分．用同样方式可以得到方程 (10-34) 的解．在式 (10-38) 中代入 $\varepsilon = -i\eta$，便得到无限小间隔 $u_2 - u_1 = \eta$ 的解．即

$$k(x_2, \eta; x_1; 0) = \sqrt{\frac{m}{2\pi\eta\hbar}} \cdot \exp\left\{-\frac{\left(\frac{m}{2\eta}\right)(x_2 - x_1)^2 + \eta V\left(\frac{x_2 + x_1}{2}\right)}{\hbar}\right\}. \quad (10\text{-}39)$$

直接把式 (10-39) 代入方程 (10-34)，便可以证明这确实是方程 (10-34) 的解．

把由相继的 u 值定义的函数组合在一起的规则与把相继时间间隔的传播子组合的规则相同．即

$$k(2,1) = \int k(2,3)k(3,1)dx_3. \quad (10\text{-}40)$$

由方程 (10-33) 只含 u 的一阶导数这一事实也可得到上述结果．用此规则可获得确定 $k(2,1)$ 的路径积分：

$$k(x_2, u_2; x_1, u_1) = \int \exp\left\{-\sum_{i=0}^{N-1}\left[\frac{m}{2\hbar\eta}(x_{i+1} - x_i)^2 + \frac{\eta}{\hbar}V(x_i)\right]\right\} \cdot \prod_{i=1}^{N-1}\frac{dx_i}{a}. \quad (10\text{-}41)$$

现在，归一化常数 a 变成

$$a = \sqrt{\frac{2\pi\hbar\eta}{m}}, \quad (10\text{-}42)$$

此积分是在间隔 $u_2 - u_1 = N\eta$ 内对全部由 x_1 到 x_2 的路径进

行的(即当 $i=0$ 时，$x_i=x_1$；当 $i=N$ 时，$x_i=x_2$).

如果我们把"路径" $x(u)$ 看成一个函数，它用参数 u 表示坐标，再把导数 dx/du 写成 $\dot{x}$，那么这次推导的结果是

$$\rho(x_2,x_1)=\int \exp\left\{-\frac{1}{\hbar}\cdot\int_0^{\beta\hbar}\left[\frac{m}{2}\dot{x}^2(u)+V(x)\right]du\right\}\mathscr{D}x(u). \quad (10-43)$$

这是一个很令人高兴的结果，因为它用路径积分的形式给出了量子力学系统的全部统计性质，却不到处出现表示量子力学特征的 i.（顺带说一句，当系统在磁场中运动时，就不是这样了.）式 (10-43) 这种路径积分比我们以前研究过的复积分更容易处理，并且更容易从形象上理解. 在这里容易看到，为什么某些路径对积分贡献非常小；因为有一些路径的指数非常大，于是被积函数小得可以忽略. 并且没有必要设想邻近路径是否会互相抵销其贡献，因为在目前情况下，所有贡献都是加到一起的，只不过其中有的大，有的小罢了.

在任何意义上说，参数 u 也不是真实的时间. 它只不过是密度矩阵 ρ 的表达式中的一个参数. 然而，如果希望利用我们想像中的类似性，我们可以把 u 看成是某种路径的时间，这样，就可以用生动形象的方式叙述式 (10-43) 给出的结果. 我们的作法就为数学表达式提供了一种物理类比. 我们将称 u 为"时间"，但加上引号，用以提醒它不是真正的时间（尽管 u 确实有时间的量纲）. 按同样方式，把 $\dot{x}$ 叫"速度"，把 $m\dot{x}^2/2$ 叫"动能"等等. 这样，式(10-43) 表明，温度 $1/\beta$ 的密度矩阵由下述方式给出:

考虑所有可能的路径或者说"运动"，由于这些运动，系统在"时间" $\beta\hbar$ 内可在初末组态之间移动. 密度矩阵 ρ 是每个运动贡献的和，特定运动的贡献是所涉及路径"能量"的"时

间”积分除以 $\hbar$.

只要考虑终了组态与初始组态相同的情况、并对所有可能的初始组态求和，就可以推导出配分函数.

问题 10-1 证明，由谐振子组成系统的密度矩阵的表达式为

$$\rho(x', x) = \left(\frac{m\omega}{2\pi\hbar \sinh \omega\beta\hbar}\right)^{1/2} \exp\left\{-\frac{m\omega}{2\hbar (\sinh \omega\beta\hbar)^2}\right.$$
$$\left.\cdot \left[(x^2 + x'^2)\cosh \omega\beta\hbar - 2xx'\right]\right\}. \qquad (10-44)$$

此答案可以与问题 3-8 的结果比较. 再证明，自由能是 $kT\ln[2\sinh(\hbar\omega/2kT)]$. 通过直接计算式 (10-2) 的和来检验这后一结果.

只要温度不太低（本章后面将要讨论低到多少才算是太低），$\beta\hbar$ 就非常小. 这样，在计算配分函数时 $(x_1 = x_2)$，每一路径从 x_1 开始，在非常短的“时间”内又再回到 x_1. 事实上，路径不大可能飘移到离 x_1 很远，因为在短“时间”内移动很远再回来，要求“速度”很高和“动能”很大. 对于这种路径，在式 (10-43) 中出现的指数函数变得小到可以忽略，它对所有路径和的贡献也可以忽略. 在这些情况下，计算 $V[x(u)]$ 所必须考虑的路径 $x(u)$ 决不能离初始点 x_1 太远. 于是到一级近似，我们可以对所有路径写下 $V[x(u)] \simeq V[x_1]$. 在此近似中，势能与路径无关，与势能有关的指数函数可以放到积分号的外面. 这样，对于温度不太低的情况，我们有

$$\rho(x_1, x_1) = e^{-\beta V(x_1)}$$
$$\cdot \int_{x_1}^{x_1} \exp\left[-\frac{m}{2\hbar}\int_0^{\beta\hbar} \dot{x}^2(u)\, du\right] \mathscr{D}x(u). \qquad (10-45)$$

在上面表达式中，路径积分就是自由粒子的路径积分. 我们可用第三章中解确定自由粒子运动传播子的路径积分的同样方法来解上式. 结果是

$$\int_{x_1}^{x_2} \exp\left[-\frac{m}{2\hbar}\int_0^{\beta\hbar} \dot{x}^2(u)du\right] \mathscr{D}x(u)$$

$$= \sqrt{\frac{mkT}{2\pi\hbar^2}} \exp\left[-\frac{mkT\,(x_2 - x_1)^2}{2\hbar^2}\right]. \quad (10\text{-}46)$$

若只关心配分函数，则可令 $x_2 = x_1$，发现

$$\rho(x_1, x_1) = \sqrt{\frac{mkT}{2\pi\hbar^2}}\, e^{-\beta V(x_1)}. \quad (10\text{-}47)$$

于是配分函数是此表达式对所有可能初始组态 x_1 的积分，即

$$Z = \sqrt{\frac{mkT}{2\pi\hbar^2}} \int e^{-\beta V(x_1)}\, dx_1. \quad (10\text{-}48)$$

这就是在经典力学极限情况下成立的配分函数公式．它原来是玻耳兹曼作为经典力学的结果而推导出来的（差一常数因子）．在更复杂（如有更多变量）的情况下，经典配分函数只是两个因子的乘积．其中第一个因子是路径积分，它是把系统中所有粒子看成自由的时候得到的．第二个因子称为组态积分，它就是 $\exp(-\beta V)$ 的积分，其中 V 是系统的势，它与描述系统的全部 N 个变数有关．例如，N 个粒子相互作用势为 $V(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \cdots, \mathbf{x}_N)$，其中 $\mathbf{x}_a$ 是粒子 a 的位置矢量，所需要的积分是

$$\int \exp[-\beta V(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \cdots, \mathbf{x}_N)]\, d^3\mathbf{x}_1 d^3\mathbf{x}_2 \cdots d^3\mathbf{x}_N.$$

当系统中粒子在“时间” $\beta\hbar$ 内飘离其初始位置不太远时，配分函数的这个简单形式才近似成立．不破坏这个近似的条件下，粒子能飘移的最大距离可由式（10-46）估计出来．我们看到，若终点与起点之差达到

$$\Delta x = \frac{\hbar}{\sqrt{mkT}}, \quad (10\text{-}49)$$

则式（10-46）中的指数函数衰减得非常厉害．由此我们可以

推断，只有在对式(10-43)中路径积分没有较大贡献的那些路径上，中间点才可能离开始点和终点比 Δx 还远。如果当 x 移动这个距离时，势 $V(x)$ 变化不太大，那么经典统计力学成立。

例如，对于室温下原子量为20左右的典型固体或液体，Δx 大约是0.1 Å，而原子间的距离和力程超过一两个埃.这样,大于0.1 Å 的运动对密度矩阵没有贡献，而在运动不达到两个埃的量级,势函数是不发生变化的。显然,经典力学对这种物质足够用了.

所有固体、液体、气体之间的神秘转化通常都处于经典统计力学成立的范围之内. 这些过程的数学解释都包含了计算 $\exp(-\beta V)$ 对所有原子坐标积分的问题. 大量的种种现象及其特点只来源于一个积分乍一看来令人奇怪，直到弄明白了这个积分是一个变量数目大得惊人的多重积分为止. 我们通常做积分的经验都是来自只包含一个（顶多几个）变量的积分，这当然不能使我们对于当变量数目趋向无限大时可能出现的几乎是本质上的差别有所准备.

固体或液体或冷凝气体理论问题的魅力就像这个多重积分的性质那样有一种方式,用这种方式,许多简单系统的简单描述，一旦大量地重叠在一起就会产生这样多的现象. 要看出系统之间的配合如何能导致这样的结果实在是对想像力的一个挑战. 对于许多这类效应，容易得到一个粗略的定性解释，但是定量地处理这些问题依然是对理论物理学家有吸引力的问题.

有一些重要的统计现象出现于经典近似不适用时. 在这种情况，多重变量与量子力学复杂概念混在一起带来更大的挑战。

严格地讲，式(10-48)比纯经典统计力学包含的信息稍

多一些．积分前的系数中出现 $\hbar$ 可以表明这一点．经典力学不可能完全确定配分函数，只能定到差一个不定的常数因子．于是，配分函数的对数确定到只差一个相加常数．这意味着，在自由能的表达式中会出现一个正比于 T 的项，在熵的表示式中会出现一个相加常数．这个常数有时称为化学常数，只有在算出量子力学解之后才能完全求出它．

10-3 量子力学效应

我们已经叙述过，有一些情况经典方法不再适用．对于这些情况，势函数中必须包含一些由沿着"路径"运动所带来的变化．在这一节中，我们将计算当计入粒子的运动时，势的一级效应．

在密度矩阵的表达式 (10-43) 中，不用常数值 $V(x_1)$ 作为 $V(x_1)$ 的近似，我们可以把 $V(x)$ 在 x_1 附近做泰勒展开．然而应该注意，如果我们选择在下式给出的平均位置附近展开，那么不仅可以省事，而且还可以提高精度，

$$\bar{x}=\frac{1}{\beta\hbar}\int^{\beta\hbar}x(u)du, \tag{10-50}$$

此式是对任何特定路径定义的．可以用每条路径的平均位置来表示其特征，还可以对所有这种位置完成积分，而不是像在式(10-48) 中所做的那样对所有初始位置 x_1 积分．用此法，配分函数变成

$$Z=\int d\bar{x}\int_{x_1}^{x_1}\exp\left(-\frac{1}{\hbar}\left\{\frac{m}{2}\int_0^{\beta\hbar}\dot{x}^2\,du\right.\right.$$
$$\left.\left.+\int^{\beta\hbar}V[x(u)]\,du\right\}\right)\mathscr{D}x(u). \tag{10-51}$$

在这个表式中，选择路径要满足两个条件：(1) 式 (10-50) 给出的 $\bar{x}$ 固定；(2) 始末点相同（这意味着，对所有路径积分

也包括对所有端点 x_1 的积分)。

使用 $V(x)$ 在 $\bar{x}$ 点附近的泰勒级数展开式发现,

$$\int_0^{\beta\hbar} V[x(u)]du = \beta\hbar V(\bar{x}) + \int_0^{\beta\hbar}[x(u)-\bar{x}]V'(\bar{x})du + \frac{1}{2}\int_0^{\beta\hbar}[x(u)-\bar{x}]^2 V''(\bar{x})du. \qquad (10\text{-}52)$$

根据式(10-50),上式右边第二项是零。于是通过在平均位置附近展开,我们得到了一个表达式,它的头一个非零修正项是二阶的。用此展开式并且不包括高于二阶的项,我们得到配分函数

$$Z \simeq \int e^{-\beta V(\bar{x})}d\bar{x}\int_{x_1}^{x_1}\exp\left(-\int_0^{\beta\hbar}\left\{\frac{m}{2}\dot{x}^2 + [x(u)-\bar{x}]^2 V''(\bar{x})\right\}\frac{du}{\hbar}\right)\mathscr{D}x(u). \qquad (10\text{-}53)$$

此式中的路径积分不同于我们以前在一种特定情形中的经验。式(10-50)限制了积分求值的路径,为现在的目的,可以把式(10-50)再简写为

$$\int_0^{\beta\hbar}(x-\bar{x})du = 0.$$

作代换 $y = x - \bar{x}$,并用 y 作为路径坐标,于是给出限制的形式为

$$\int_0^{\beta\hbar} y du = 0,$$

而路径积分本身变成

$$\int_{x_1-\bar{x}}^{x_1-\bar{x}}\exp\left\{-\int_0^{\beta\hbar}\left[\frac{m}{2}\dot{y}^2 + \frac{1}{2}\cdot y^2 V''(0)\right]\frac{du}{\hbar}\right\}\mathscr{D}y(u). \qquad (10\text{-}54)$$

这个路径积分的被积函数与谐振子的一样,其频率由 $\omega^2 = -V''(0)/m$ 给出。

现在我们用下述方式把限制加到这个路径积分上。我们把整个路径积分乘以 δ 函数 $\delta\left(\int_0^{\beta\hbar} y\,du\right)$。为了在路径积分中间处理这个 δ 函数，我们把它用其傅里叶变换式来表示：

$$\delta(x) = \int_{-\infty}^{\infty} \exp(ikx)\,\frac{dk}{2\pi},$$

把式 (10-54) 写成

$$\int_{-\infty}^{\infty} \frac{dk}{2\pi} \int_{x_1-\bar{x}}^{x_1-\bar{x}} \exp\left[-\frac{1}{\hbar}\right.$$

$$\left.\cdot\int_0^{\beta\hbar}\left(\frac{m}{2}\dot{y}^2 + \frac{1}{2}V''y^2 + iky\right)du\right]\mathscr{D}y(u). \qquad (10\text{-}55)$$

在此形式中，路径积分包括了式 (10-50) 中的限制，所以我们可以直接用标准的路径积分技术获得所要的解。注意到，如果把 m 和 V'' 解释为虚量，那么现在这个路径积分的被积函数与受迫谐振子路径积分的有同样形式。然而，我们只考虑 V'' 很小的情形，并可以在任何方便的场合采用只包含 V'' 一阶项的近似。

问题 10-2 应用第三章的方法，特别是用式 (3-66) 解这个路径积分。记住，此问题中有关的路径的初末点相同，完成这个路径积分需要求遍这个点的所有值。最后，对所有 k 值做这个积分，以便得到如下的解（近似到 V'' 一阶）：

$$常数\times\left[1 - \frac{\beta^2\hbar^2}{24m}V''(\bar{x})\right]. \qquad (10\text{-}56)$$

由问题 10-2 的解中得到的配分函数最好写成下面形式（到 V'' 一阶成立）：

$$Z = \sqrt{\frac{mkT}{2\pi\hbar^2}}\int \exp\left\{-\beta\left[V(\bar{x}) + \frac{\beta\hbar^2}{24m}V''(\bar{x})\right]\right\}d\bar{x}. \qquad (10\text{-}57)$$

这里，直接与经典结果式 (10-48) 比较，就可以求得未知常

数. 由此结果可见，这个配分函数与经典假设下推导出的有同样形式. 唯一的差别是势中加了一个修正项. 这个修正项是 $(\beta\hbar^2/24m)\,V''(\bar{x})$，从它包含了普朗克常数 $\hbar$ 这一点可见，它的性质显然是量子力学的.

问题 10-3 证明，对于在三维空间中运动的许多粒子（我们用下角标来区别它们，于是第 i 个粒子的质量是 m_i）系统，对势能的修正是

$$\frac{\beta\hbar^2}{24}\sum_i \frac{1}{m_i}\nabla_i^2 V. \tag{10-58}$$

实际上，这个计算结果不是很有用的. 在多数问题中，例如，在气体分子碰撞问题中，在小距离处，势能非常迅速地增加，因此有剧烈的排斥. 在这种情况，二阶导数非常大. 当情况不是这样时，上面的公式还可以有某些应用. 这个公式有一个好处，容易把它推广到更高精度的情形.

问题 10-4 证明，配分函数的直到 $\hbar^4$ 阶的修正包含下面的因子:

$$\left\{1-\frac{\beta^2\hbar^2}{24m}V''(\bar{x})+\frac{7\beta^4\hbar^4}{8\times 720m^2}[V''(\bar{x})]^2\right.$$
$$\left.-\frac{\beta^3\hbar^3}{24\times 48m^2}V''''(\bar{x})+\cdots\right\}.$$

上面我们已经看到，计算经典公式 (10-48) 中那样的配分函数，可以表现出量子力学效应，但不是使用真实势 $V(x)$，而是使用修正势 $V+\dfrac{\beta\hbar^2}{24m}V''$. 这一点提醒我们该进一步试图寻找某种可能是更好的等效势 $U(\bar{x})$，当用它在经典公式 (10-48) 中代替真实势 V 时，会成为描述出正确量子力学配分函数的一个好的近似. 我们由下面精确表达式开始:

$$Z=\int\exp[-\beta V(\bar{x})]\int\exp\left(\frac{m}{2\hbar}\right)\int_0^{\beta\hbar}\dot{x}^2du$$
$$-\frac{1}{\hbar}\int_0^{\beta\hbar}\{V[x(u)]-V(\bar{x})\}\mathscr{D}x(u). \tag{10-59}$$

我们可以把这个表达式的路径积分看成是表示函数 $\exp(f)$ 在路径 $x(u)$ 上的平均值，式中

$$f=-\int_0^{\beta\hbar}\{V[x(u)]-V[\bar{x}]\}\frac{du}{\hbar}, \qquad (10\text{-}60)$$

这里的平均过程是按权重函数 $\exp\left[-(m/2\hbar)\int \dot{x}^2du\right]$ 计算的。如果我们用平均值的指数来代替指数的平均值，即

$$\langle e^f\rangle\to e^{\langle f\rangle}, \qquad (10\text{-}61)$$

那么我们知道误差为 f 的二阶量，或更准确地说，误差是 $\langle f\rangle^2$ 和 $\langle f^2\rangle$ 之差的量级。到第十一章，我们会看到，可以确定这个误差的符号，即左边的大于右边的。

我们可以获得 f 对每一个 $\bar{x}$ 值的平均值，即

$$\langle f\rangle=\frac{1}{\hbar}\int\exp\left(-\frac{m}{2\hbar}\int_0^{\beta\hbar}\dot{x}^2du\right)$$

$$\cdot\int_0^{\beta\hbar}\{V[x(t)]-V[\bar{x}]\}dt\,\mathscr{D}x(u), \qquad (10\text{-}62)$$

其中我们限定路径必须回到它的出发点，并满足由式(10-50)中 $\bar{x}$ 的定义给出的积分约束。为了计算这个路径积分，我们定义某个有关但略有不同的路径积分

$$I(\bar{x})=\iint\exp\left(-\frac{m}{2\hbar}\int_0^{\beta\hbar}\dot{y}^2du\right)$$

$$\times\{V[\bar{x}+y(t)]-V[\bar{x}]\}\mathscr{D}y(u)dY, \qquad (10\text{-}63)$$

其中路径 $y(u)$ 服从下面的限制：

$$y(0)=y(\beta\hbar)=Y, \quad \int_0^{\beta\hbar}y(u)du=0. \qquad (10\text{-}64)$$

现在 $I(\bar{x})$ 与 t 无关。利用下面的论述我们可以看出这一点。假设积分中每一条路径不是长度有限的路径，而是其周期为 $\beta\hbar$ 的周期路径中长为 $\beta\hbar$ 的一段，如图 10-1 所示。考虑全部这样路径组成的一族路径中的两个：一个是 $y(t)$，而另一个是 $y(t_1+t)=y_1(t)$，如图 10-2 所示。$y(t)$ 在 $t=t_1$

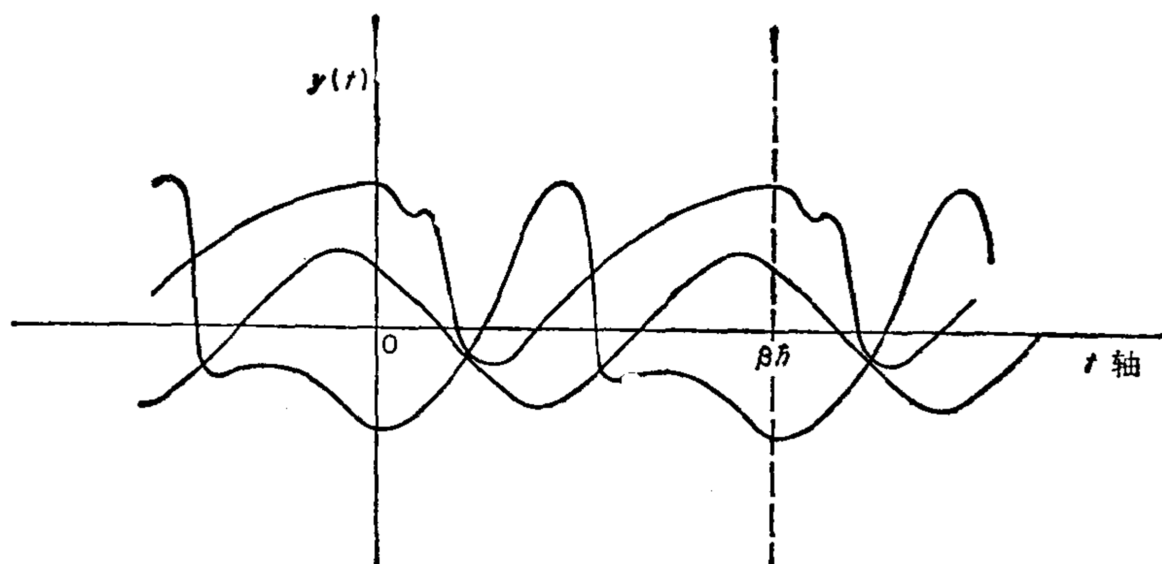


图 10-1 所有路径在 $t=\beta\hbar$ 时刻回到其初始值（$t=0$ 时刻的值），可以认为它们是周期为 $\beta\hbar$ 的周期路径中 $\beta\hbar$ 长的一段

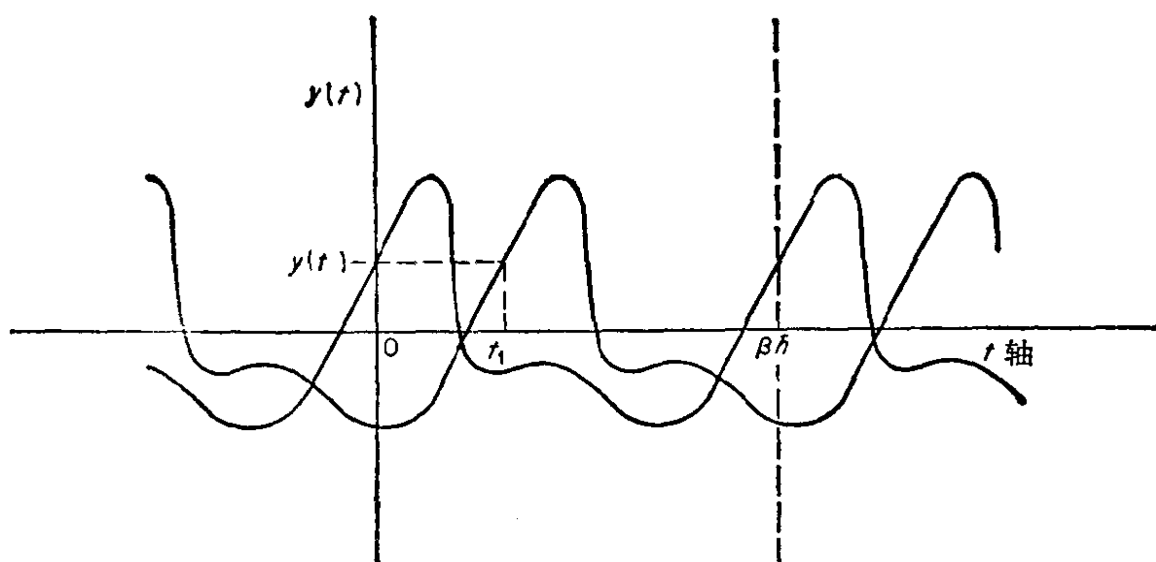


图 10-2 假设图10-1所示的"周期"路径之一 $y(t)$ 在 $t=t_1$ 时刻有值 $y_1(t_1)$．于是所有"周期"路径的集合必然包含同样的路径，它只是向左滑动了一段距离 t_1，即 $y(t+t_1)$，它在其自变量为零处有这个同样的值．对所有这类路径平均的路径积分的结果必然与 t 轴上初始点的选择无关

时刻到达的值是 $y(t_1)$，$y_1(t)$ 在其自变量为零时也达到这个值，就是说，$y_1(0)=y(t_1)$. 而且，对于任何其他点 t_i，这族路径中必有一个类似函数 $y_i(t)$，使 $y_i(0)=y(t_i)$ 成立，并且所有这样的路径对下式都有相同的贡献：

$$\int_0^{\beta\hbar} y^2 du.$$

当然，所有这些叙述可用于路径积分中包含的每个路径. 这样我们看到，在遍及全部路径 $y(u)$ 的路径积分中，我们随意令 $t=0$ 并没有损失什么，这等于是说，积分与 t 无关.

问题 10-5 应用问题 10-2 所概述的方法证明，$\langle f\rangle$ 和 $I(\bar{x})$ 的关系如下：

$$I(\bar{x})=\sqrt{\frac{12m}{2\pi\beta\hbar^2}}\int_{-\infty}^{\infty}[V(\bar{x}+Y)-V(\bar{x})]$$
$$\cdot\exp\left(-\frac{6Y^2m}{\beta\hbar^2}\right)dY=\frac{\langle f\rangle}{\beta}. \qquad (10\text{-}65)$$

若我们把这种近似的配分函数记为 Z'，而把属于它的亥姆霍兹自由能记为 F'，则 $Z'=\exp(-\beta F')$. 应用问题 10-5 的结果以及式 (10-61)，我们有

$$Z'=\int\exp\{-\beta[V(\bar{x})+I(\bar{x})]\}d\bar{x}$$
$$\cdot\int\exp\left(-\frac{m}{2\hbar}\int_0^{\beta\hbar}\dot{x}^2du\right)\mathscr{D}x(u). \qquad (10\text{-}66)$$

式 (10-66) 中出现的路径积分是式 (10-46) 中计算过的积分. 于是我们可以写出

$$e^{-\beta F'}=\sqrt{\frac{mkT}{2\pi\hbar^2}}\int e^{-\beta U(\bar{x})}d\bar{x}, \qquad (10\text{-}67)$$

其中

$$U(\bar{x})=\int_{-\infty}^{\infty}V(\bar{x}+y)\exp\left(-\frac{6y^2m}{\beta\hbar^2}\right)dy\sqrt{\frac{12m}{2\pi\beta\hbar^2}}, \quad (10\text{-}68)$$

而项 $V(\bar{x})$ 已抵销掉了.

这些结果意味着我们可以用经典方式[即用与式(10-48)类似的表达式] 计算近似自由能 F'，并且只要我们用由式(10-68) 定义的等效势而不用 $V(\bar{x})$，我们就会得到好的近似结果. 附带我们注意到，等效势与温度无关.

此等效势是 $V(x)$ 以高斯型式对 $\bar{x}$ 附近的点平均之后的平均值，其中高斯权重函数的均方展宽（即标准偏差）是 $(\beta\hbar^2/12m)^{\frac{1}{2}}$，而且，如果我们继续跟踪上述近似中所包含的各种偏差，就会发现，近似自由能 F' 要超过真实自由能 F；其细节将在下一章式(11-9) 及以下段落讨论.

问题 10-6 证明，若将关系式(10-68) 中的 V 作泰勒展开，则它会变成式(10-57) 中的"修正"势(即那个等式指数的变量).

问题 10-7 把上述近似用于谐振子，检验其是否成立，谐振子自由能的精确值是

$$F_{\text{exact}} = kT\ln\left(2\sinh\frac{\hbar\omega}{2kT}\right). \tag{10-69}$$

用近似势 U 计算自由能的近似值. 证明，

$$U = \frac{m\omega^2}{2}\left(x^2 + \frac{\beta\hbar}{12m}\right) \tag{10-70}$$

以及

$$F_{\text{approx}} = kT\ln\left(\frac{\hbar\omega}{kT}\right) + \frac{(\hbar\omega)^2}{24kT}. \tag{10-71}$$

对于各种频率值，确定自由能或最好确定自由能与 kT 的比. 这一点提示我们，例如，对于比值 $\hbar\omega/kT$ 应当采用 1、2、4 等数. 证明，正如所料，F' 大于 F，并且当温度降低时，误差变大. 注意，即使我们离开经典区域还非常远(例如，当比值 $\hbar\omega/kT = 2$ 时，系统处于基态的几率是 85%)，近似结果仍出乎预料地接近真实结果.

把这些结果与经典近似得到的结果进行比较，经典近似中，自由能是 $kT\ln(\hbar W/kT)$. 这些结果将显示出 $2F/\hbar W$ 的

值，如下面的比较表所示。

$\hbar\omega/kT$	1	2	4
准确值	0.08266	0.8546	0.9906
本近似	0.08333	0.8598	1.0264
经典近似	0.00000	0.6931	0.6931

10-4 多变量系统

当系统有几个变量时，除了由于考虑对称性而引起的某些特殊问题以外，从我们已经研究过的方法直接推广就可以获得描述系统的公式。

液氦 作为例子，考虑寻找液氦的配分函数的问题。设有N个全同原子，每一个的质量为m，限制在某体积之内。进一步设，原子通过势$V(r_{1,2})$两两相互作用。这个势在大距离处是弱吸引，而在近距离处是非常强的排斥。适应上述想法，我们可以把$V(r)$想像为硬势，即

$$V(r)=\begin{cases}0 & r>a\\ \infty & r<a\end{cases}\qquad a=2.7\,\text{Å}. \tag{10-72}$$

这种系统的拉氏量有下述形式：

$$L=\sum_i \frac{1}{2}m|\dot{\mathbf{R}}_i|^2-\frac{1}{2}\sum_{i,j}V(r_{i,j}), \tag{10-73}$$

这意味着配分函数是

$$Z=\int d^N\mathbf{R}(0)\int \exp\left\{-\frac{m}{2\hbar}\int_0^{\beta\hbar}|\dot{\mathbf{R}}(t)|^2dt\right.$$
$$\left.+\frac{1}{2\hbar}\sum_{i,j}\int_0^{\beta\hbar}V[\mathbf{R}_i(t)-\mathbf{R}_0(t)]dt\right\}\mathscr{D}^N\mathbf{R}(t). \tag{10-74}$$

在这最后的表达式中，符号$d^N\mathbf{R}$代表$d^3\mathbf{R}_1\ d^3\mathbf{R}_2\cdots d^3\mathbf{R}_N$。类

似地，$\mathscr{D}^N\mathbf{R}$ 的含意是 $\mathscr{D}\mathbf{R}_1\ \mathscr{D}\mathbf{R}_2\cdots\mathscr{D}\mathbf{R}_N$. 我们假设，所有路径积分都取在符合条件：$\mathbf{R}_i(0)=\mathbf{R}_i(\beta)$ 的那些初始点 $\mathbf{R}_i(0)$ 和终止点 $\mathbf{R}_i(\beta)$ 之间.

我们在式(10-74)中已写出的形式实际上是不正确的. 上面所提到的对称性的某些性质会影响这一结果. 这个特征是全同粒子量子力学的重要性质之一. 在第一章中我们叙述过，如果事件以两种不可分辨的方式发生，那么两种方式对应的几率幅要相加. 特别是，当我们处理不可分辨粒子时，对于任何事件总有另一种方式也可以实现同样条件(即两个粒子互相交换). 在此情况下，对应于粒子已经交换和没有交换的几率幅必须相加. (这种相加规则适用于玻色子. 对于费米子，由于粒子的奇置换所引起两种情况的几率幅应相减.) 普通的氦原子是质量数为4的同位素，它包含6个粒子：2个质子，2个中子，2个电子. 这意味着氦原子是玻色子，粒子交换的几率幅相加.(例如，我们可以说，玻色子遵从对称统计，而费米粒子遵从反对称统计.)

为了看到这种几率幅的相加是怎样发生的，至少对氦原子来说，我们可以遵循下面这条路线：在终态中，原子相互间无法分辨. 这样，尽管终了时刻所呈现出的原子组态可能与初始时刻的相同，但某些原子的实体可能已经交换了.

例如，我们把一个原子标记为1，它从位置 $x_1(0)$ 开始. 我们已经假设至少有某个原子在终了时处于这同一位置. 即对于某个原子，$x(\beta)$ 等于 $x_1(0)$. 然而，可能不是原子1终止于这个特定位置. 原子1可能跑到原子2的初始位置去了，例如说 $x_2(0)$，而同时原子2跑到原子1的初始位置. 即在终了组态中，原子1和2可能交换了位置.

为了按最一般的方式描述这一情况，让 Px_i 表示初始位于 x_i 的原子之间的某一置换. 于是，例如在原子1和2交

换、而其他保持其原来位置的情况下，我们应有

$$Px_1 = x_2,\ Px_2 = x_1,\ Px_3 = x_3, \cdots,\ Px_N = x_N \cdots \tag{10-75}$$

通常，终态可以是初始态的任何置换：

$$x_i(\beta) = Px_i(0). \tag{10-76}$$

于是为了构造完整的几率幅，几率幅的选择必须对所有 $N!$ 个可能的置换求和，因为每个置换都代表一种可能性. 若我们对所有可能置换平均，则归一化是恰当的. 对于对称统计这样得到的规则表明，式（10-74）必须换成

$$Z = \frac{1}{N!} \sum_P{}' d^N\mathbf{R}(0) \cdot \int_{\mathbf{R}_i(0)}^{P\mathbf{R}_i(0)} \exp\left\{-\frac{m}{2\hbar}\sum_i \int_0^{\beta\hbar} |\dot{\mathbf{R}}_i|^2 dt - \frac{1}{2\hbar} \cdot \sum_{ij} \int_0^{\beta\hbar} V[\mathbf{R}_i(t) - \mathbf{R}_j(t)]\,dt\right\} \mathscr{D}^N\mathbf{R}(t), \tag{10-77}$$

其中 $\sum_P{}'$ 意味着对所有置换 P 求和.

如果我们处理的是费米子，例如有三个核子的氦同位素，那么还必须包括一个额外的因子 ± 1，对偶次置换取正号，对奇次置换取负号. 在结果中还应有某些另外的性质与原子自旋有关.

用下述方式可以详细推导出式（10-77）. 对于氦 4 原子，两个原子从位置 a 和 b 出发到达位置 c 和 d 的量子力学几率幅是

$$K(c,a;d,b) + K(d,a;c,b) \tag{10-78}$$

（各种可能的终态的几率幅相加，因为这些状态互相之间无法分辨）. 在这个表达式中，$K(c,a;\ d,\ b)$ 是一个粒子由 a 到 c 而另一粒子由 b 到 d 的复合几率幅.

因为粒子是不可分辨的，它们的对称性质意味着，最终在

点 c 和 d 找到两个粒子的几率幅必然是 c 和 d 的对称函数．也就是波函数 $\psi(c,d)$ 必然是变量 r_c 和 r_d 的对称函数，即

$$\psi(c,d)=\psi(d,c). \tag{10-79}$$

如果粒子是费米子，那么波函数必须是这些位置的反对称函数．

包含多个粒子时，这个规则可以直接推广，即

$$\begin{aligned}\psi(1,2,3,\cdots,N)&=\psi(1,3,2,\cdots,N)\\&=\psi(1,2,4,\cdots,N)=\cdots.\end{aligned} \tag{10-80}$$

这个一般规则的最简单陈述是波函数必须是对称的（对于费米子，必须是反对称的）． 尽管薛定谔波动方程还有另一些解，自然界中却只出现对称解与反对称解．因此，在式(10-2)定义配分函数的求和中，我们不希望对哈密顿量的所有能量本征值求和(这些值是解 $H\phi_n=E_n\phi_n$ 得到的)，而是只对波函数 ϕ_n 是对称函数的那些 E_n 求和． 式(10-28)所定义的密度矩阵 $\rho(x',x)$ 没有考虑所包含 N 个原子的统计性质．我们怎样才能把这个和约化为只包括对称波函数的和?

为了达到这种约化，我们使用下述技巧．首先我们注意到，如把所有变量置换，再把所得的函数加在一起，则由任何函数都可以构造出一个对称函数．即对任何函数 $f(x_1,x_2)$ 组合 $f(x_1,x_2)+f(x_2,x_1)$ 就是一个对称函数．由此推出，对于任何波函数 $\phi(x_1,x_2,\cdots,x_N)$，函数

$$\phi'(x_i)=\sum_P\phi(Px_i) \tag{10-81}$$

是对称的．而若 $\phi_n(x_i)$ 是薛定谔方程的解，则由式(10-81)定义的 $\phi'_n(x_i)$ 也是解，因为对于坐标交换哈密顿量是对称的，所以每一个交换形式 $\phi_n(Px)$ 是一个解，于是它们的和也是解．

某些能量本征值 E_n 有对称的本征函数 ϕ_n，有些则没

有．若 E_k 是没有对称解的薛定谔方程本征值，则和

$$\sum_P \phi_k(Px)$$

必然等于零，因为它若不等于零，它必然是能量为 E_k 的对称解．这个结论意味着式(10-81)定义的算符恰好选择了那些有对称波函数的解．所有其他的解都为零．若 $\phi_n(x)$ 是对称的，则 $\phi_n(Px)$ 等于它，因为置换 N 个原子有 $N!$ 种方式，所以我们有

$$\sum_P \phi_n(Px_i)\begin{cases}=N!\,\phi_n(x_i) & \text{若 } \phi_n \text{ 是对称的,}\\ =0 & \text{若 } \phi_n \text{ 是不对称的.}\end{cases} \tag{10-82}$$

这些结果给出了上面问题的答案．现在我们可以从定义密度矩阵的和中选出适用于对称态的那些特定元．因此，

$$\begin{aligned}\sum_P \rho(Px', x) &= \sum_n^{\text{all}} \sum_P \phi_n(Px')\phi_n^*(x)e^{-\beta E_n}\\ &= N!\sum_n^{\text{sym}} \phi_n(x')\phi_n^*(x)\,e^{-\beta E_n}\\ &= N!\,\rho_{\text{sym}}(x', x).\end{aligned} \tag{10-83}$$

这就是在式(10-77)定义对称统计的配分函数时，我们置换所有粒子并除以 $N!$ 的原因．得到的配分函数相应于

$$\int \rho_{\text{sym}}(x_0,\ x_0)d^N x_0 = Z_{\text{sym}} = \sum_n^{\text{sym}} e^{-\beta E_n}. \tag{10-84}$$

我们现在指出式(10-77)的某些特性．在高温时，我们将期望有配分函数的经典解，其中任何量子力学效应都不明显．我们暂时不管势的影响，而只考虑一个原子从其初始点运动到距离为 d 的另外某点带来的影响．在式(10-77)的路径积分中，这是从初始点 $\mathbf{R}_i(0)$ 到置换后的位置 $P\mathbf{R}_i(0)$ 的运动，并且这个特定置换对所有置换和的贡献正比于 $\exp(-md^2kT/2\hbar^2)$，因而，它随着温度的增加或原子间距离

的增加而减少．因此，除非原子异常紧密地聚在一起，否则，求和中只有一项是最重要的，即把所有原子留在它们原来位置上的恒等置换，与之相比，求和中任何别的置换都是不重要的，即使是最简单的两个原子间的交换．若我们顾及势的影响，在液态氦中，势在距离原子中心 2.7 Å 的范围内急剧地增加，那么没有哪个原子间距小于此值的组态是重要的．

因为只有恒等置换对求和作出有意义的贡献，所以我们要考虑的问题就只有因子 $1/N!$ 了．在经典热力学的早期，人们已认识到，当处理全同粒子时，这个因子是方便的，但是并没有完全理解其意义．当研究几种不同原子的系统时，它对化学常数的影响称为混合熵．

随着温度下降，指数因子 $\exp(-md^2kT/2\hbar^2)$ 所引起的移到新的终了位置的不利影响越来越小．这意味着，在极低温度下，有些新的项对各种置换的和变得重要了．当然，必须包括量子修正；并且我们已经看到，作为一阶近似，把势 V 换成修正势 U，就可以包括量子修正了．随着温度降低，大约在 2.3 或 2.4 K 附近，液氦的比热开始稍有增加．

问题 10-8 液氦的密度是 0.17 克/厘米^3．如果在某温度下微扰项开始在描述液氦性质中起重要作用，试估计此温度的数量级．

乍一看，人们不会期望复杂的原子交换总是重要的．原子每次移到其相邻位置时，都必须计及包含了间距的指数因子．若我们称这个因子为 y，则当 r 个原子移到邻近点时，必然包含 y^r 因子．并且因为在任何温度下，y 一定小于 1，所以当 r 大时，y^r 变得很小．我们一定会想到，当 r 接近每立方厘米液氦约 10^{22} 个原子的某适当部分时，像 y^r 那样因子的贡献必然是无限小．然而，这种看法没有考虑到下述事实；对于 r 个原子间的置换，有 $r!$ 个可能置换数，而这个数目是巨大

的. 于是,一个特定置换虽然权重很小，但涉及的数目很大，后者的影响抵销了前者.

描述液氦过程中出现的另一个问题与所涉及的置换的类型有关. 任何置换都可以描述为一些环，如 1-4、4-7、7-6、6-1 是一个环. 是长环重要还是短环重要? 细致的估计表明,在中等温度时，只有两个原子之间的简单交换是重要的. 然后,随着温度的下降,三原子环变重要了，然后是四原子环也变重要了等等. 但是突然地,在某临界温度,特长长度 L 的环的小数值 y^L 被其极巨大的数目补偿. 在此温度下,重要的环变得非常长,几乎包括了容器内的所有原子. 在这一点,比热与温度曲线呈现出不连续性. 在此温度以下，液体氦的性质异常奇怪. 它能毫无阻碍地低速流过非常细的管子. 它会激起无限的导热性等等. 这些奇异特性是量子力学现象，具体讲，它是原子互换引起的各种可能的几率幅之间构成干涉的结果. 定量地,要分析恰在此相变温度时比热性质的细节,现在还不具备非常坚实的基础. 但是这个相变的定性原因是清楚的[1].

对于费米子，比如 He^3，与式(10-77)类似的公式也容易写出. 然而,液 He^3 情况中,势的影响很难以精确方式进行定量计算. 其原因是,某环对置换和的贡献是正还是负,取决于此环长度 L 中原子数目是奇数还是偶数. 在低温下，例如 $L=51$ 和 $L=52$ 的环,其贡献几乎相等但符号相反，因此它们几乎抵销. 计算这些项之差是必要的，而这就要求非常细致地分别计算每一项. 一个交叉级数由一些数值缓慢减少的大项组成,当无法得到每一项的精确解析式时,要求出这个

---

1) 在下面文献里可以找到用此观点对液氦配分函数的更详细的讨论. R. P. 费曼, *Phys., Rev.*, Vol. 91, p. 1291 (1953).

交叉级数之和是非常困难的.

这个问题也许能有所进展，如果可能把描述费米系统的数学排成与正项求和相当的方式. 某些这类方案已经尝试过了，但是所得到的一些项太难于计算了，甚至定性地估计也不行.

对于相距 1Å 左右的分子，我们已经看到，只有当温度低到绝对几度时，交换(非恒等置换)效应才是重要的. 与此相对比，我们考虑固态金属中电子的表现. 由于电子质量比分子质量小得很多，因此电子的临界温度也就比分子的高的得多，在室温下，只有用包含了电子环置换的交换效应的方程才可能精确描述金属中的电子. 按这个观点，室温对电子来说已经是很低温度了. 交换效应的重要性占了支配地位，或者换句话说，电子气是退化的. 当然，电子按库仑定律相互作用，这种相互作用是相当强的. 但是因为库仑引力的影响是长程的，所以它们倾向于被平均掉. 一个好的近似是把电子运动看成是互相独立的，当然，每个电子都是在同一周期变化的势中运动，这个势是由原子核阵列的以及相邻电子在各位置的平均值产生的. 研究忽略相互作用的理想费米子气体，我们可以了解到有关金属电子的若干性质.

然而，显然我们不能充分了解，因为在绝对温标几度之下才发生的金属超导电性仍然是一个谜. 这种现象，至少在某些金属中涉及某些与原子缓慢振动有关的相互作用. 我们如此断言的理由是，同种金属的两种不同同位素的相变温度取决于原子质量. 如果这种相变只是与电子之间的相互作用有关的问题，或者是与电子和理想化的固定原子点阵的相互作用有关的问题，那么同位素的质量就不应该是重要的. 这种把原子固定的理想化的作法必定是不正确的. 但是原子的运动如何使某些金属的比热产生突然的跃变? 并使低于此温

度的电传导没有电阻？巴丁-库珀-施里弗[1]第一次以令人信服的方式回答了这些问题。在他们的分析中，路径积分方法没有起作用，事实上，路径积分法从未对退化的费米子系统提供过有用的结果。

普朗克黑体辐射定律 任何相互作用振子的配分函数都是容易得到的。这种系统等价于一系列频率为 ω_i 的独立振子。然而，独立系统自由能 F 的值是每个单独系统 F 值之和，我们直接从式(10-2)的和中找出后者是

$$kT\ln\left(2\sinh\frac{\hbar\omega}{2kT}\right).$$

这给出线性系统的自由能为

$$\begin{aligned}F&=kT\sum_i\ln\left(2\sinh\frac{\hbar\omega_i}{kT}\right)\\&=kT\sum_i\ln\left(1-e^{-\frac{k\omega_i}{kT}}\right)+\sum_i\frac{\hbar\omega_i}{2}.\end{aligned}\qquad(10\text{-}85)$$

此表达式中最后一项是系统的基态能量。

对于体积为 V 的盒子中的电磁场，模是由波数矢量 $\mathbf{K}$ 确定的，每个 $\mathbf{K}$ 有两个模。略去零点能。于是计算出单位体积的电磁场自由能是

$$F=kT\int\frac{d^3K}{(2\pi)^3}2\ln\left(1-e^{-\frac{\hbar Kc}{kT}}\right)\qquad(10\text{-}86)$$

内能 U 是 βF 对 β 的偏导数，它变成(令 $\omega=Kc$)

$$U=2\int\frac{d^3\mathbf{K}}{(2\pi)^3}\hbar\omega\ \frac{1}{e^{\hbar\omega/kT}-1}.\qquad(10\text{-}87)$$

$\mathbf{K}$ 空间体积元可以写为

$$d^3\mathbf{K}=4\pi K^2dK=4\pi\frac{\omega^2}{C^3}d\omega.\qquad(10\text{-}88)$$

---

1) J. Bardeen, L. N. Cooper and J. R. Schriffer, *Phys. Rev.*, Vol. 106, p. 162, 1957, 以及 Vol. 108, p. 1175, 1957.

这意味着，在频率从 ω 到 $\omega + d\omega$ 的范围内，电磁场的能量是

$$\frac{2.4\pi}{(2\pi c)^3}\frac{\hbar\omega}{e^{\hbar\omega/kT}-1}. \tag{10-89}$$

这就是著名的由普朗克发现的黑体辐射定律. 它是人们第一个发现的真正定量的量子力学结果，并且曾是发现许多新量子力学定律的第一步.

另一个早期的量子力学成就是爱因斯坦和德拜解释了固体比热随温度的变化关系. 这也可以由式(10-85)得到，不过现在振子是第八章中描述过的晶体的简正模. 例如，像式(10-8)那样(去掉零点能)，这种晶体单位体积的热能是

$$U=\sum_{3p\text{模}}\int\frac{\hbar\omega(\mathbf{k})}{\exp[\hbar\omega(\mathbf{k})/kT]-1}\frac{d^3\mathbf{k}}{(2\pi)^3}, \tag{10-90}$$

其中 $\omega(\mathbf{k})$ 是波矢 $\mathbf{k}$ 的声子的频率. 在晶体中，这是一个多值函数(若一个元晶胞中有 p 个原子，则对应于每个 $\mathbf{k}$ 便有 $3p$ 个 ω). 因此，我们必须对每个 $\mathbf{k}$ 遍及每个可能的 ω 值求和. $\mathbf{k}$ 的积分只遍及适于晶体的有限范围. 对于光子，每个 $\mathbf{k}$ 有两个模，其频率都是 $\omega = kc$，于是求和给出因子 2，并且得到式(10-87)，现在对 $\mathbf{k}$ 的积分趋于无穷大.

爱因斯坦和德拜用各种近似方法研究式(10-90)的结果，很好地解释了比热曲线的主要特点，特别是比热在低温时的性质，它直接与经典力学预期的结果相抵触. 现在，若把声子谱 $\omega(\mathbf{k})$ 的更完全的知识引进式(10-90)，则会完全令人满意地描述固体比热中由原子的内部振动引起的那一部分.

10-5 关于推导方法的若干说明

本章前部所展现的统计力学尚有许多有待改进之处. 发现系统处于能态 E 的几率正比于 $\exp(-E/kT)$ 的规律是一基本定律. 推导它的过程，通常是考虑复杂系统在许多相当

长的时间间隔内的相互作用. 但是这件事本身就存在问题.

如同第二章中所表明的那样，本书中的物理讨论一开始就是用路径积分技术来定义量子力学定律. 正如一个新奇的问题一样，让我们取一种观点： 认为这就是基本定律. 于是，若一个系统的量子力学性质由这种路径积分定义了，则最终会发现，它的统计性质可以用配分函数 Z 表示. 正如式(10-77) 所表明的那样，这个函数可以用显然非常类似和紧密相关的形式的路径积分定义. 推导这个结果时还需要注意波动方程，存在定态和本征值以及我们已提到的长时期相互作用的论述；所有这些导致用能级 E_i 表示的配分函数(10-1). 最后,我们进行反方向的论述,以产生 Z 的路径积分公式. 对于平衡系统，直接从描述与时间有关运动的路径积分出发，有没有什么办法能推导出表示 Z 的路径积分呢? 我们能够找到一条完全避免提及能级的捷径吗? 即使这是可能的,我们仍不知道如何去做.

有人可能要问：为什么要竭力去做这件事? 这有点像要证明，你可以反绑双手去游泳. 毕竟你知道有能级. 力图避免提及它们的唯一理由应该是，这样作可以更深刻地理解物理过程，或能够逐渐形成可能是更有效的统计力学方法. 至少解决这个问题是有意思的.

类似的探索激励人们得到了著名的变分原理，它允许直接由路径积分公式计算系统的最低能级（而不是间接地通过薛定谔方程). 用这个方法得到的结果将在第十一章描述这样,这个明显学究式问题的结果还有点用处,就像某些趣事一样.

但是如果愿意,我们可以假设,我们的愿望不过是对经典物理方法中有一种学院式的关切而激发出来的，这个愿望是要找一个获得解的特殊过程. 假设有一个系统服从最小作用

量原理，作用量定义为

$$S=\frac{1}{2}\int m\dot{x}^2dt+\frac{k}{2}\int x(t)x(t+a)dt, \quad (10\text{-}91)$$

所以运动方程是

$$m\ddot{x}=\frac{k}{2}[x(t+a)+x(t-a)]. \quad (10\text{-}92)$$

这里，我们制造了一种稀奇古怪的情形，其中一粒子受一个力驱使，此力取决于此粒子过去某时刻和将来某时刻坐标的平均值．方程(10-92)有指数增长的解，但是让我们假定，只允许那些在遥远的过去和遥远的将来 x 都保持有限的运动．显然有可能，若作用量定律叙述为对于所有受约束（当 $t\to\pm\infty$ 时 $\delta x\to 0$）的路径变分 δx，有 $\delta S=0$，则终于会排除我们希望不考虑的那些解．

对于这种系统，有可能定义一个守恒能量的表达式，因为系统运动方程与时间无关．（没有任何简单的哈密顿量会给出这个运动方程．）大概这种系统具有一些性质，它允许系统（比如说）被气体分子扰动，并因此达到热平衡．我们可能会问：一个在温度 T 处于平衡的系统服从运动方程(10-92)和在无限远处的适当边界条件，怎样描述此系统各个量的平均值？或许这个问题是不定的，或许只在这个特殊情况下它才容易解，因为运动方程是线性的．但是，这些评论的目的是要了解，经典统计力学公式系统是否确实必需要有哈密顿量和动量变量存在，或者说，是否有范围更大的一类力学系统可以分析，这些系统的运动方程最直接地由最小作用量原理导出，即使那个作用量包含了比系统粒子的瞬时位置和瞬速度更多的量．

这个问题是一个更有意义的问题的经典类似，后一问题是，我们如何从一个力学系统量子力学定律的路径积分公式

直接前进到同一系统处于平衡的统计力学定律的路径积分公式?

问题 10-9 证明下述表达式

$$E(t)=\frac{m}{2}[\dot{x}(t)]^2-\frac{k}{2}x(t)x(t+a)$$
$$+\frac{k}{2}\int_t^{t+a}x(t'-a)\dot{x}(t')dt \qquad (10\text{-}93)$$

为运动方程(10-92)确定了一个守恒的能量.

一般对于任何不显含时间的作用量泛函(即在 $t\to t+$常数的变换下它不变),像 S,在时刻 T 有一个能量表达式 $E(T)$,它是守恒的.可以用下述办法求出它,即在所有路径从 $x(t)$ 变到 $x[t+\eta(t)]$ 的条件下求作用量 S 的一阶变化,式中当 $t>T$ 时 $\eta(t)=\varepsilon/2$,当 $t<T$ 时 $\eta(t)=-\varepsilon/2$,而 ε 是常数,则对于无穷小的 ε,δS 为 $\varepsilon E(T)$.

问题 10-10 讨论一粒子处于恒磁场中的统计力学路径积分表述问题.

第十一章 变 分 法

这一章，我们讨论根据变分原理来求某些路径积分近似值的方法. 首先,我们用一些例子来说明这个方法. 然后,我们讨论一些此法行之有效的问题.

11-1 极小值原理

假设我们想求出一个系统的自由能 F 的值. 由式 (10-4) 定义的系统配分函数

$$Z = e^{-BF} \tag{11-1}$$

开始,可以把它用路径积分表示.

在式 (10-30) 中,配分函数曾表示为密度矩阵 $\rho(x,x)$ 的积分. 之后, 在节 10-2, 建立了 $\rho(x, x)$ 的传播子表示. 只要把“时间”变量 u 当作虚量,我们可写出

$$Z = \int_{-\infty}^{\infty}\int_{x_1}^{x_1} \exp\left(\frac{S}{\hbar}\right)\mathscr{D}x(u)dx_1. \tag{11-2}$$

在节 10-3, 对于某些特殊情形,我们阐述了微扰技术,以便求出确定配分函数的路径积分的值. 现在我们要描述另一种技术,它可以应用于 S 是实的那些情况. 通常,在没有磁场和自旋的情况下 S 是实的.

在本章的其余部分, 我们假设所选的单位使得 $\hbar$ 的值是 1. 每当必须包括 $\hbar$, 以便从符号上显示出某一结果的量子力学特点时,直接检查量纲,就可以把 $\hbar$ 包括进该结果中.

我们假设, 可以找到满足下面两个条件的另一个 S'. 第

一，S' 相当简单，像 $\int \exp(S')\mathscr{D}x(t)$ 或 $\int G\exp(S')\mathscr{D}x(t)$ 那样的表达式对于简单的泛函 G 可以计算出来．第二，积分 $\int \exp(S)\mathscr{D}x(t)$ 和 $\int \exp(S')\mathscr{D}x(t)$ 的重要路径是类似的，即当 S 和 S' 小的时候，它们是相似的．现在假设 F' 是与 S' 相联系的自由能．即

$$e^{-\beta F'}=\int_{-\infty}^{\infty}\int_{x_1}^{x_1}e^{S'}\mathscr{D}x(u)dx_1, \tag{11-3}$$

于是

$$\frac{\iint e^{S}\mathscr{D}x(t)\,dx_1}{\iint e^{S'}\mathscr{D}x(t)\,dx_1}=e^{-\beta(F-F')}. \tag{11-4}$$

由于 $\exp(S)=\exp(S-S')\exp(S')$，因此可以把式 (11-4) 写为

$$\iint e^{S-S'}e^{S'}\mathscr{D}x(t)\,dx_1\left[\iint e^{S'}\mathscr{D}x(u)\,dx_1\right]^{-1}=e^{-\beta(F-F')}. \tag{11-5}$$

这只不过是说，$\exp[-\beta(F-F')]$ 是 $\exp(S-S')$ 的平均值，此平均值对所有路径具有同样的起点和终点，并且每个路径的权重是 $\exp(S')\mathscr{D}x(t)$．在求平均的过程中，包括了 x_1 的所有可能值．

现在继续进行下去的一个方法是假设 $S-S'$ 很小，因此 $F-F'$ 也很小，再把两边它们各自的指数函数展开到一次幂． 这个方法是否可行有点令人怀疑，因为当 β 相当大时，$\beta(F-F')$ 并不很小．然而，与高阶项比较表明，无论如何这是 $F-F'$ 的合理近似．

用下述方式可以进行更为严格和有力的论证．当 x 无规则变化时，$\exp(x)$ 的平均值总是大于或等于 x 平均值的指

数，只要 x 是实数，并且求平均过程所用的权重是正的. 即

$$\langle e^x \rangle \geqslant e^{\langle x \rangle}, \tag{11-6}$$

其中 $\langle x \rangle$ 是 x 的加权平均值. 得到这个结论的理由是 e^x 的曲线是向上凹的（如图 11-1 所示），因此当我们沿此曲线放置一些质点（权重）时，这些质点的重心在曲线上面. 这个重心的竖直高度是这些质点的竖直位置的平均值 $\langle e^x \rangle$，它大于 $e^{\langle x \rangle}$，重心的横坐标是平均值 $\langle x \rangle$，曲线 e^x 在 $\langle x \rangle$ 点的纵坐标是 $e^{\langle x \rangle}$.

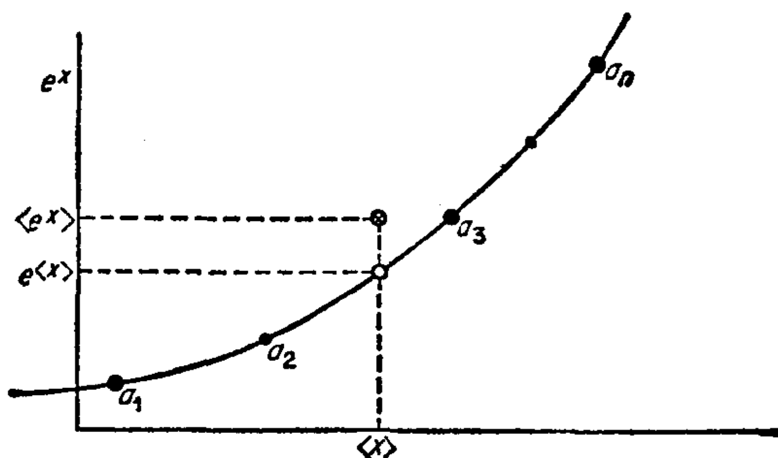


图 11-1 我们假设权重因子 a_i 是正的，并把它们看成是沿绳子分布的不同质点. 由于曲线 e^x 是向上凹的，x 加权平均值的指数 $e^{\langle x \rangle}$ 必然低于其指数的加权平均 $\langle e^x \rangle$. $e^{\langle x \rangle}$ 的值一定被曲线穿过，而这些质点的重心 $\langle e^x \rangle$ 一定位于曲线的上面

在式 (11-5) 左边，我们对带有正权重 $\exp(S')\mathscr{D}x(t)$ 的路径取 $\exp(S-S')$ 的平值，式中 S' 和 S 是实数. 于是由式 (11-6)，它不小于量 $\exp\langle S-S' \rangle$，式中 $\langle S-S' \rangle$ 是 $S-S'$ 带同样权重 $\exp(S')\mathscr{D}x(t)$ 的平均值. 即

$$\langle S-S' \rangle = \iint (S-S')e^{S'}\mathscr{D}x(t)\,dx_1 \cdot \left[\iint e^{S'}\mathscr{D}x(t)\,dx_1\right]^{-1}. \tag{11-7}$$

于是我们有

$$e^{\langle S-S'\rangle} \leqslant e^{-\beta(F-F')}. \tag{11-8}$$

这个结果意味着

$$F_0 \leqslant F'_0 - \frac{1}{\beta}\langle S - S'\rangle. \tag{11-9}$$

于是我们的最后结果是

$$F \leqslant F' - \delta, \tag{11-10}$$

其中

$$\delta = \frac{1}{\beta}\iint (S - S')e^{S'}\mathscr{D}x(t)\,dx_1 \cdot \left[\iint e^{S'}\mathscr{D}x(t)\,dx_1\right]^{-1}. \tag{11-11}$$

非常巧的是这里也有最小原理. 它表示，如果我们用各种"作用量"S' 计算 $F-\delta$，那么计算得到的结果越小，就越接近真实自由能 F[1). 当然，当 $S'=S$ 时，便能确实得到自由能 F；但是我们可以猜测，如果 S 和 S' 在某种意义上差到一级小量，则 $F'-\delta$ 与 F 的偏差一定是二级小量.

如果只能猜到 S' 的一个合理的普遍形式，而某些参数仍不确定，则可以让这些参数待定而计算出 $F'-\delta$. 于是可用的最小 $F'-\delta$ 就是 F 的最好近似. 即"最好"的参数值就是那些使 $F'-\delta$ 极小的参数值，"最好"的含义就是结果 $F'-\delta$ 与真实 F 偏差最少.

可用同样的极小值原理寻找系统的最低能态 E_0 的近似值. 回顾

$$Z = e^{-\beta F} = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta E_n}. \tag{11-12}$$

---

1) 这里再次值得强调，无论 S 还是 S' 都不是正常物理意义下的作用量泛函，因为它们都是把虚变量 u 当做"时间"变量使用而定义的. 然而这些泛函进行路径积分的步骤与以前使用的真实物理作用量相同.

当系统的温度越来越低时，即当 β 越来越大时，包含较高能量值的项在上面的级数中就越来越不重要. 最后，Z 的级数中最重要的项就是最小能量项 $\exp(-\beta E_0)$，即

$$\lim_{\beta\to\infty} Z = e^{-\beta E_0}. \tag{11-13}$$

我们可以直接用 E_0 代替 F，重复前一段阐述的过程。 定义 E_0' 为包含新作用量 S' 路径积分的结果，最后推导出(作为大 β 极限下的近似)

$$E_0 \leqslant E_0' - \delta. \tag{11-14}$$

用这种技术求 E_0 的近似值时，我们的任务比求自由能 F 还要稍许简单. 特别是我们可以不考虑路径的始、末点相同这一特点。 为了理解这个问题，我们建议回到式 (10-28)，并指出，当 β 变大时，密度矩阵 $\rho(x',x)$ 也是零阶项居支配地位，且趋近于 $\exp(-\beta E_0)\phi_0^*(x)$，这样，与 x' 和 x 有关系的项归结成一个相乘因子，但它并不影响函数的指数性质. 而用这个技术求 E_0 值时起根本作用的正是这个指数性质。

11-2 变分法的应用

作为应用上述变分法计算配分函数的一个例子，考虑一个粒子约束在一维中运动的情况。 使用第十章阐述的方法，可以把这个粒子的作用量写成

$$S = -\int_0^\beta \left\{\frac{m}{2}\dot{x}(t)^2 + V[x(t)]\right\} dt. \tag{11-15}$$

因此，对于大的 β 值，配分函数是

$$e^{-\beta E_0} \simeq \iint_{x_0}^{x_0} \exp\left(-\int_0^\beta \left\{\frac{m}{2}\dot{x}^2 + V[x(t)]\right\} dt\right) \cdot \mathscr{D}x(t)\, dx_0. \tag{11-16}$$

这个路径积分遍及那些能回到开始出发点的路径；在此路径积分之后，再进一步完成对所有可能的出发点的积分.

在节 10-2 中我们曾考虑过同样的问题，并指出如何用检验法推导出其经典近似. 在高温的经典极限情况下(即当 k_T 值比 $\hbar$ 高很多时)，$\beta\hbar$ 的值是如此小，以致远离 x_0 点的路径没有贡献. 这样，可以用常数值 $V(x_0)$ 代替势，路径积分只贡献一个常数，如式(10-48)所表明的那样，给出

$$e^{-\beta E_0}(\text{经典}) = \sqrt{\frac{m}{2\pi\beta}}\int e^{-\beta V(x)}dx. \qquad (11\text{-}17)$$

在第十章，通过在路径的平均值附近展开势，并使用此展开式的二阶以下项，曾得到上述经典结果的一个量子力学修正. 然后，再使用由特殊平均过程得出的势 U，还曾得到更大的改进. 根据本章的观点，我们看到，那个方法是变分法的特殊应用. 为弄清楚这点，我们将用本章的记号和概念回顾其关键步骤.

因此，我们希望找到一个适当的试探函数 $W(\bar{x})$，其中 $\bar{x}$ 是路径的平均位置，由下式定义

$$\bar{x} = \frac{1}{\beta}\int_0^\beta x(t)\,dt. \qquad (11\text{-}18)$$

沿着任何特定路径，这个代换的势是常数，因此，沿着这个路径，作用量的新形式变成

$$S' = -\int_0^\beta \frac{m}{2}\dot{x}^2 dt - \beta W(\bar{x}). \qquad (11\text{-}19)$$

用这个更一般的形式，可以计算 F' 和 $\langle S - S'\rangle$.

沿着这个步骤继续进行，用式(11-14). 代入这个表达式，我们有

$$\delta = a/b, \qquad (11\text{-}20)$$

$$a=\left(-\iint\left\{\frac{1}{\beta}\int_0^\beta V[x(t')]dt'-W(\bar{x})\right\}\right.$$

$$\left.\cdot\exp\left[-\int_0^\beta\frac{m}{2}\dot{x}^2dt-\beta W(\bar{x})\right]\mathscr{D}x(t)\,dx_0\right),$$

$$b=\left(\iint\exp\left[-\int_0^\beta\frac{m}{2}\dot{x}^2dt-\beta W(\bar{x})\right]\mathscr{D}x(t)\,dx_0\right).$$

应该记得，在式(11-20)路径积分中所使用的路径是那些初末点相同的路径,并且和式(11-16)中一样,要进一步完成对所有端点 x_0 的积分.

注意，δ 的分子十分类似于式(10-63)中引入的项 $I(\bar{x})$，只要我们仍限定路径有特殊的平均值 $\bar{x}$，并且在后一步计算中求出对 $\bar{x}$ 所有可能值的积分. 用讨论 $I(\bar{x})$ 所用的同样论述可见,δ 的分子与 t' 无关. 我们可用第十章的方法计算分子和分母的路径积分，并从式(10-65)得到答案. 记得

$$Y=x_0-\bar{x}. \tag{11-21}$$

因分母只是出现在分子中表达式的一种特殊形式，故结果是

$$\delta=\left\{\iint_{-\infty}^{\infty}[V(x_0)-W(\bar{x})]\exp\left[-\frac{6m}{\beta}(x_0-\bar{x})^2\right.\right.$$

$$\left.\left.-\beta W(\bar{x})\right]dx_0d\bar{x}\right\}\Big/\left\{\iint_{-\infty}^{\infty}\exp\left[-\frac{6m}{\beta}\right.\right.$$

$$\left.\left.\cdot(x_0-\bar{x})^2-\beta W(\bar{x})\right]dx_0d\bar{x}\right\}. \tag{11-22}$$

容易求出上式分母中 x_0 的积分为 $(\beta\pi/6m)^{1/2}$. 进而，在分子中包含因子 $W(\bar{x})$ 对这项的积分得到同样的相乘因子. 这对于将来的工作很方便，只要我们完成分子中那个特定积分，并用下面定义的函数 $\overline{V(\bar{x})}$ 进一步简化所得的表达式:

$$\overline{V(\bar{x})} = \sqrt{\frac{6m}{\pi\beta}} \int_{-\infty}^{\infty} V(x_0) \cdot \exp\left[-\frac{6m}{\beta}(x_0 - \bar{x})^2\right] dx_0. \quad (11\text{-}23)$$

$\overline{V(\bar{x})}$ 的形式揭示了我们所引入的量子力学效应．这个函数是 $V(x_0)$ 带有高斯型权重函数加权平均的结果，就像式(10-68) 中定义的函数 $U(x_0)$ 一样，并且高斯型展宽也是 $(\beta\hbar^2/12m)^{1/2}$．对于 2K 时的氦原子，这个展宽大约是 0.7 Å．然而，在室温下，它只有原子直径 2.7 Å的大约百分之二．现在可将 δ 值写为

$$\delta = \frac{\int [W(\bar{x}) - \overline{V(\bar{x})}] \exp[-\beta W(\bar{x})] d\bar{x}}{\int \exp[-\beta W(\bar{x})] d\bar{x}}. \quad (11\text{-}24)$$

下一步是根据 $F' - \delta$ 要取极小值的条件来计算 $W(\bar{x})$，如式(11-13) 所表明的那样．F' 定义为

$$\begin{aligned} \exp(-\beta E_0') &= \int e^{S'} \mathscr{D}x(t) \\ &= \int \exp\left[-\int_0^\beta \frac{m}{2} \dot{x}^2 dt - \beta W(\bar{x})\right] \mathscr{D}x(t) \\ &= \int \exp[-\beta W(\bar{x})] \\ &\quad \cdot \int_{\bar{x}\text{固定}} \exp\left(-\int_0^\beta \frac{m}{2} \dot{x}^2 dt\right) \mathscr{D}x(t)\, d\bar{x}. \end{aligned} \quad (11\text{-}25)$$

这个路径积分是简单的，已知其值是 $\sqrt{m/2\pi\beta}$，所以得到

$$\exp(-\beta E_0') = \sqrt{\frac{m}{2\pi\beta}} \int \exp[-\beta W(\bar{x})] d\bar{x}. \quad (11\text{-}26)$$

下一步是找出 $W(\bar{x})$ 的最佳选择，要求我们确定函数 $W(\bar{x})$ 的小变化对 $F'-\delta$ 值的影响，并令这个影响等于零．于

是假设把W换成

$$W \to W(\bar{x}) + \eta(\bar{x}), \qquad (11\text{-}27)$$

我们由式(11-26)发现，F'的变分为

$$\partial E_0' = \frac{\int \eta(\bar{x}) \exp[-\beta W(\bar{x})]\, d\bar{x}}{\int \exp[-\beta W(\bar{x})]\, d\bar{x}}, \qquad (11\text{-}28)$$

而由式(11-24)，δ的变分是

$$\partial\delta = (a/b) + (c/d), \qquad (11\text{-}29)$$

$$a = \left\{\int \exp[-\beta W(\bar{x})]\{\beta\eta(\bar{x})[\overline{V(\bar{x})} - W(\bar{x})] + \eta(\bar{x})\}d\bar{x}\right\},$$

$$b = \left\{\int \exp[-\beta W(\bar{x})]d\bar{x}\right\},$$

$$c = \left(\left\{\int \exp[-\beta W(\bar{x})][W(\bar{x}) - \overline{V(\bar{x})}]dx\right\} \cdot \left\{\int \beta\eta(\bar{x}) \exp[-\beta W(\bar{x})d\bar{x}\right\}\right),$$

$$d = \left(\left\{\int \exp[-\beta W(\bar{x})]\, d\bar{x}\right\}^2\right).$$

要式(11-14)右边取稳定值,不过是要求

$$\partial E_0' - \partial\delta = 0, \qquad (11\text{-}30)$$

只要我们取

$$W(\bar{x}) = \overline{V(\bar{x})}, \qquad (11\text{-}31)$$

条件(11-30)便会满足．而条件(11-31)又意味着，δ是零而F'具有与式(11-17)所定义经典自由能同样的形式． 然而在F'的定义中的势已经换成$V(\bar{x})$．即

$$\exp(-\beta E_0') = \sqrt{\frac{m}{2\pi\beta}} \int \exp[-\beta\overline{V(\bar{x})}]d\bar{x}, \qquad (11\text{-}32)$$

其中等效经典势$\overline{V(\bar{x})}$由式(11-24)给出．对于大β值，自

由能基本上与最低能级 E_0 相同；这样，我们可以把式(11-32)解释为它提供了 E_0 的一个近似值．这表明，变分法得到的结果与第十章中得到并在式(10-67)和(10-68)中表示的结果相同．

11-3 标准变分原理

量子力学中有一个标准变分原理，称为瑞利-里兹(Rayleigh-Ritz)方法，其内容为：如果 H 为系统的哈密顿量，E_0 是其最低能量值，那么如 f 代表任意函数，就有

$$E_0 \leqslant \int f^* H f dV \left[\int f^* f dV \right]^{-1}. \tag{11-33}$$

这个原理有广泛的应用，并且很容易证明．若把函数 f 展开成哈密顿量的本征函数 ϕ_n 的级数，即若 $f = \Sigma a_n \phi_n$，则显然有

$$\int f^* H f dV \left[\int f^* f dV \right]^{-1}$$

$$= \sum_n |a_n|^2 E_n \left[\sum_n |a_n|^2 \right]^{-1}. \tag{11-34}$$

这表达式的右边是带有正权重 $|a_n|^2$ 的能量平均值，因此它大于(或等于)最低能量 E_0．式(11-13)表示的原理具有类似于式(11-13)表示的特点．事实上，式(11-33)是式(11-13)的一个特殊情形．(更确切一些，我们应说此结论只限于哈密顿量 H 是由不含任何磁场的拉氏量推出来的情况．在此限制下，上述结论才成立．)为了看出这两个式子之间的关系，我们将考虑下述例子：设作用量 S 与拉氏量

$$L = \frac{1}{2} m \dot{x}^2 - V(x) \tag{11-35}$$

有关，其中 $V(x)$ 与 t 无关．(否则，当然找不到确定能级！)我们将只限于单变量 x 的情形，不过可直接推得普遍情形．注意，如果拉氏量包含 $\dot{x}A$ 项，例如拉氏量表示在磁场中运动的

一个粒子，则式(11-33)仍旧成立. 然而作用量S是复的. 在此情况下，我们怀疑式(11-13)(或此式的某种简单修止)仍会成立. 然而这点没有证明. 因此，现在我们只限于讨论没有磁场的情形. 于是在β值很大的极限情况下，有

$$\int \exp\left\{-\int_0^\beta \frac{1}{2} m\dot{x}^2 dt + \int_0^\beta V[x(t)]dt\right\} \cdot \mathscr{D}x(t) \sim e^{-\beta E_0}. \tag{11-36}$$

现在设我们所用的试探作用量S'的形式为

$$S' = \int_0^\beta \frac{1}{2} m\dot{x}^2 dt - \int_0^\beta V'[x(t)]dt, \tag{11-37}$$

它包含某个另外的势$V'(x)$. 这意味着

$$S - S' = \int_0^\beta \{V'[x(t)] - V[x(t)]\}dt \tag{11-38}$$

或

$$\delta = -\int e^{S'} \frac{1}{\beta}\int_0^\beta \{V[x(t)] - V'[x(t)]\}dt \cdot \mathscr{D}x(t)\left[\int e^{S'}\mathscr{D}x(t)\right]^{-1}. \tag{11-39}$$

如果我们用这种方式定义一个与路径$x(t)$有关的任意函数的平均值，那么我们会发现，此值几乎与t无关，只要t与0和β均不太接近. 因此，作为一个相当好的近似值，我们可以写

$$\delta = -\int e^{S'}\{V[x(t)] - V'[x(t)]\} \cdot \mathscr{D}x(t)\left[\int e^{S'}\mathscr{D}x(t)\right]^{-1} = \langle V[x(t)] - V'[x(t)]\rangle. \tag{11-40}$$

按照第二章中给出的方法，我们可以计算这个路径积分，只要我们假设已经知道属于S'的本征函数ϕ'_n和本征值E'_n. 若路径由x_1跑到x_2(比如说)，我们便得到

$$\langle f[x(t)]\rangle = \sum_n \exp[-(\beta - t)E'_m - tE'_n]\phi_n(x_2)$$
$$\cdot \phi'_m(x_1)f_{nm}\{\exp(-\beta E'_n)$$
$$\cdot \phi'^*_n(x_2)\phi'_n(x_1)\}^{-1}, \tag{11-41}$$

其中

$$f_{nm} = \int \phi'^*_n(x)f(x)\phi'_m(x)dx. \tag{11-42}$$

但是，当 β 趋近无穷大，并且 t 也同样变大（比如说 $t = \beta/2$）时，与包含最低能量项 E'_0 的指数相比，所有较高能量的指数都可忽略．因此，在此极限情况下，有

$$\lim_{\beta\to\infty}\langle f\rangle = f_{00}. \tag{11-43}$$

这个结果可以写为

$$\delta = -\int \phi'^*_0 V(x)\phi'_0 dx + \int \phi'^*_0 V'(x)\phi'_0 dx. \tag{11-44}$$

当然，我们必须从 E'_0 中减去这个值．然而，若 H' 是与 S' 有关的哈密顿量，也就是，若

$$H = \frac{p^2}{2m} + V'(x), \tag{11-45}$$

则

$$H'\phi'_0 = E'_0\phi'_0, \tag{11-46}$$

于是

$$E'_0 - \delta = \int \phi'^*_0 H'\phi'_0\, dx + \int \phi'^*_0 V\phi'_0 dx$$
$$-\int \phi'^*_0 V'\phi'_0 dx. \tag{11-47}$$

但是真实哈密顿量可以写为

$$H = \frac{p^2}{2m} + V = \frac{p^2}{2m} + V' + V - V'$$
$$= H' + V - V', \tag{11-48}$$

而这意味着

$$E_0 \leqslant \int \phi_0'^* H \phi_0' dx, \qquad (11\text{-}49)$$

其中 ϕ_0' 是归一化的，并且是对应于式(11-45)给出哈密顿量最低能态的波函数。我们要指出，式(11-49)中给出的这个最低能级估计只是通过波函数 ϕ_0' 包含了任意势 $V'(x)$。因为这个势是任意的，所以这个波函数 ϕ_0' 也是任意的。因此，我们可以不用选择任意势，再由它找到波函数，然后继续去计算式(11-49)；而可以直接选择波函数本身，只计算式(11-49)而不必过多考虑这个任意波函数所属的势。这样，在这个过程中取变分的函数就是波函数 ϕ_0' 而不是势函数 $V'(x)$。于是我们发现，这个结果不过是式(11-33)结果的另一种说明方式。

如果在方程(11-13)中描述的那些概念起作用的场合，只是类似于本例中给出的这一类问题，那末就不值得这么费劲地讨论了。但是有许多复杂得多的积分能用式(11-13)，在使用时(至少就目前我们能说的)不太容易转换成式(11-33)。我们将在下一节来描述一个这样的例子。

11-4 极性晶体中的慢电子[1)]

我们想像一个电子在极性晶体(例如氯化钠)中运动，这个电子与并非严格固定的离子相互作用。这样，这个电子引起它周围晶格的变形，并且当电子来回运动时，形变区随之运动。这个电子与其形变区一起被称为极化子。

晶格形变的一个后果是电子的能量降低。而且因为当电子运动时，离子一定要运动以调整形变，所以电子的等效惯

1) R.P. Feynman, Slow Electrons in a Polar Crystal, *Phys. Rev.*, Vol. 97, p. 660, 1955.

量（或用流行的词，就是极化子质量）要高于假定晶格由严格固定点组成时所得到的电子质量．用量子力学分析这种极化子的精确的运动是异常复杂的．我们得做一些近似，但要证明在实际情形中采用这些近似是合理的又可能是十分困难的．尽管如此，我们还是会得到一些物理学家曾研究过的一个理想化的问题[1]．这些问题所以被研究，不仅由于它可能与电子和晶体的真实运动联系起来，而且还由于它代表一个粒子与场相互作用的最简单例子．路径积分变分法解这个理想化的问题非常成功．

首先，我们注意到，即使在晶体中离子严格固定，电子仍在非常复杂的势中运动．在此情况下，可以证明，电子薛定谔方程的解具有特征波数 $\mathbf{k}$．一般地，这些解的能级是波数的非常复杂的函数．尽管如此，我们仍假设，能量 E 与波数 $\mathbf{k}$ 之间的关系是二次型的，即

$$E=\frac{\hbar^2k^2}{2m},\tag{11-50}$$

其中 m 是常数（不一定是真空中的电子质量）．其次，我们注意到，电子施于晶格上的力是排斥负离子而吸引正离子的．把这些离子的运动看成为一系列谐振子，并应用第八章中的方法就可以分析这些离子的运动．不过我们将假设，我们需要的谐振子模只是具有高频的那些模，而且其中带相反符号电荷的离子反向运动．这样每个模的频率 $\omega_{\mathbf{k}}$ 确实取决于这个模的波数 $\mathbf{k}$．然而我们将略去这个关系而设 ω 是常数．

我们的课题是找出以波数 $\mathbf{k}$ 为特征的形变所产生的电力，再找出电子的相互作用（通过此力）．这里，我们略去原子的结构，并把晶体物质直接当做携带有极化波的连续电分质

---

1) 例如，H. Frohlich 发表在 *Advanc. Phys.*, Vol. 3, p.325, 1954 的文章以及这文章所给出的其他工作．

处理. 如果 $\mathbf{P}$ 是极化矢量,用纵波形式写出

$$\mathbf{P} = \frac{\mathbf{k}}{k} a_k e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}, \tag{11-51}$$

那么,离子电荷密度是

$$\rho = \nabla \cdot \mathbf{P} = k a_k e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}. \tag{11-52}$$

要是用 V 表示势,我们有

$$\nabla^2 V = \rho. \tag{11-53}$$

这样,若 q_k 是第 k 个纵向行波的波幅, 则极化 a_k 正比于 q_k, 而极化波与电子之间的相互作用正比于项 $(q_k/k)\exp(i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r})$ 对所有 $\mathbf{k}$ 值的和.

因为电子的能量和动量的关系式为 $E = p^2/2m$, 所以我们可以把整个系统的拉氏量写为

$$L = \frac{1}{2}|\dot{\mathbf{r}}|^2 + \sum_k \frac{1}{2}(\dot{q}_k^2 - q_k^2) + \left(\frac{2\sqrt{2}\,\pi\alpha}{V}\right)^{1/2} \sum_k \frac{1}{k} q_k e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}. \tag{11-54}$$

此式的头一项是刚性晶格中电子的能量,其中 $\mathbf{r}$ 是它的位置. 第二项表示单有极化振子的拉氏量,其中假设,所有极化波的频率相同,第 k 个模的坐标是 q_k. 后一项是电子与晶格振动之间相互作用的拉氏量, 此表达式中的 V 是晶体的体积,而 α 是一常数. 为了以后公式书写简化,我们已把它写为无量纲形式. 即选择能量、长度和时间的标度使得不仅有 $\hbar$, 而且还有谐振子的公共频率 ω 和电子质量 m 全都等于1. 于是耦合常数 α 是无量纲的比值

$$\alpha = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\frac{1}{\varepsilon_\infty} - \frac{1}{\varepsilon}\right) e^2, \tag{11-55}$$

其中 ε 和 ε_∞ 分别是静介电常数和高频介电常数. 在典型情况下,例如 NaCl 晶体, α 值大约是 5. 我们要计算的能量值

以 $\hbar\omega$ 为单位。

现在我们可以通过完全解谐振子的运动来研究电子的量子力学运动. 例如，电子开始位于 $\mathbf{r}_1$ 振子处于基态而终了电子位于 $\mathbf{r}_2$ 振子仍处于基态的几率幅是

$$G_{00}(2,1)=\int e^{iS}\mathscr{D}\mathbf{r}(t), \tag{11-56}$$

其中我们已经用了第八章的结果,而

$$S=\frac{1}{2}\int\left|\frac{d\mathbf{r}}{dt}\right|^2 dt+\int\frac{\sqrt{2}\,\pi\alpha}{k^2}\exp i\{[\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}(t)]-[\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}(s)]-|t-s|\}dt\,ds\frac{d^3\mathbf{k}}{(2\pi)^3}. \tag{11-57}$$

如果完成对波数 $\mathbf{k}$ 的积分,我们发现

$$S=\frac{1}{2}\int|\dot{\mathbf{r}}|^2dt+\frac{\alpha_i}{\sqrt{8}}\int\frac{\exp(-i|t-s|)}{|\mathbf{r}(t)-\mathbf{r}(s)|}dt\,ds. \tag{11-58}$$

$G_{00}(2,1)$ 这个量将与电子的初始和终了位置 r_1， r_2 有关，还与我们所考虑的时间间隔 T 有关. 因为这个函数是一个传播子,所以把它看成是时间间隔 T 的函数时,它就是薛定谔方程的解. 因此我们认识到，它将在指数中包含频率，这些频率正比于能级 E_m. 这些能级中最低的一个正是我们目前要找的.

正如我们已经解释过的,在阐述变分原理时,我们并不关心实时间间隔 T 的传播子.我们需要的是像在式 (11-8) 中当 β 值大时出现的量. 按照导致式 (11-58) 的全部步骤容易证明,对于虚值时间变量 β, 所得到的传播子的形式为

$$K(2.1)=\int e^{S}\mathscr{D}\mathbf{r}(t), \tag{11-59}$$

其中变量 t 从 0 变到 β，并且

$$S = \frac{1}{2}\int\left|\frac{d\mathbf{r}}{dt}\right|^2 dt + \frac{\alpha}{\sqrt{8}}\iint\frac{e^{-|t-s|}}{|\mathbf{r}(t)-\mathbf{r}(s)|}dtds. \tag{11-60}$$

这个结果恰恰是在式(11-58)中用虚值 it 代替 t 可以期望得到的结果. 其渐近性质为，当 β 值大时，这个传播子变成与 $\exp(-E_0\beta)$ 成正比的量.

现在我们把变分原理用于一个相对复杂的路径积分. 下面我们必须选择某个简单的作用量 S'，它大致近似于真实作用量 S，然后寻找 E' 和 δ.

我们注意到，在式(11-60)中，所考虑的粒子[1]在任何特定时刻由于反作用而与它在过去某时刻的位置“相互作用”，这个反作用反比于上述两个时刻之间粒子运动的距离，并且它随时间差异指数式衰减. 其原因是，由电子过去在晶格中引起的扰动需用一段时间才能衰减完. 即离子“弛豫”需要用一段时间，而在这段弛豫时期里，电子仍“感受”到过去的扰动.

我们将试用一个有上述这同样性质的作用量 S'，只是不用其中涉及的距离反比耦合定律，我们让吸引势的几何形状为抛物线井. 当距离 $|\mathbf{r}(s)-\mathbf{r}(t)|$ 经常变得异常大时，这不是一个好近似. 然而，因为在指数时间因子迫使相互作用衰减之前，只有一段有限的时间可利用，所以这个大差值不会对积分有什么重要贡献. 于是我们试用

$$S' = -\frac{1}{2}\int|\dot{\mathbf{r}}|^2 dt - \frac{1}{2}C\iint|\mathbf{r}(t)-\mathbf{r}(s)|^2 \cdot \exp(-\omega|t-s|)dtds. \tag{11-61}$$

常数 C 度量了电子与以前产生的扰动之间相互吸引的强

1) 尽管式(11-60)中的 t 不是真实时间，而是积分变量，把它想像成时间仍是有用的，就像在节 10-2 中所做的那样.

度．我们取它为可调参数．而且我们可以不很困难地使指数切断定律中包含这个可调参数 ω，它可以不是 1．用这个额外参数可以部分弥补我们已引入的缺陷，即由于用抛物线效应代替距离反比效应所引起的缺陷．［在这种考虑中，我们还注意到，把额外的参数加到抛物线项 $|\mathbf{r}(t)-\mathbf{r}(s)|^2$ 中不会带来新的自由度，因为在计算 E_0' 的公式时这种项会去掉．］以后在计算中，我们将调整可变参数 C 和 ω，以使 E_0' 极小．

因为我们已取作用量 S' 为二次型，所以得到的全部路径积分都容易用第二章描述的方法完成．

比较式（11-60）和式（11-61）发现，

$$\frac{1}{\beta}\langle S-S'\rangle=\frac{\alpha}{\sqrt{8}}\int\left\langle\frac{1}{\mathbf{r}(t)-\mathbf{r}(s)}\right\rangle e^{-|t-s|}ds$$

$$+\frac{C}{2}\int\langle|\mathbf{r}(t)-\mathbf{r}(s)|^2\rangle e^{-\omega|t-s|}ds$$

$$=A+B. \tag{11-62}$$

我们将集中精力于此式右边第一项 A．在此项中，可以用傅里叶变换表示 $|\mathbf{r}(t)-\mathbf{r}(s)|^{-1}$．事实上，这一项是包含在式（11-57）和（11-58）中间一步里的傅里叶变换的结果．于是我们有

$$|\mathbf{r}(t)-\mathbf{r}(s)|^{-1}=\int d^3\mathbf{k}$$

$$\cdot\exp\{i\mathbf{k}\cdot[\mathbf{r}(t)-\mathbf{r}(s)](2\pi^2k^2)^{-1}\}. \tag{11-63}$$

因此，我们需要研究

$$\langle\exp\{i\mathbf{k}\cdot[\mathbf{r}(\tau)-\mathbf{r}(\sigma)]\}\rangle$$

$$=\frac{\int e^{S'}\exp\{i\mathbf{k}\cdot[\mathbf{r}(t)-\mathbf{r}(\sigma)]\}\mathscr{D}\mathbf{r}(t)}{\int e^{S'}\mathscr{D}\mathbf{r}(t)}. \tag{11-64}$$

分子中积分为下述积分

$$I=\int \exp\left[-\frac{1}{2}\int\left|\frac{d\mathbf{r}}{dt}\right|^{2}dt-\frac{C}{2}\right.$$

$$\cdot\iint|\mathbf{r}(t)-\mathbf{r}(s)|^{2}e^{-\omega|t-s|}dtds$$

$$\left.+\int\mathbf{f}(t)\cdot\mathbf{r}(t)dt\right]\mathscr{D}\mathbf{r}(t) \qquad (11-65)$$

的特例,其中

$$\mathbf{f}(t)=i\mathbf{k}\delta(t-\tau)-i\mathbf{k}\delta(t-\sigma). \qquad (11-66)$$

我们计算式(11-65),将只考虑它与$\mathbf{f}$和$\mathbf{k}$的关系,而不管在式(11-64)中要去掉的归一化因子. 顺便注意到,式(11-65)中三个直角分量分离了,我们只需考虑标量情形. 积分的方法与第二章中为高斯型路径积分引进的方法相同. 于是作代换 $X(t)=X'(t)+Y(t)$,式中$X'(t)$是使指数成为极大的特殊函数. 现在积分变量是$Y(t)$. 因为指数是$X(t)$的二次函数,并且$X'(t)$使它成为极大,所以它只含$Y(t)$的二次项;于是可以把含$Y(t)$的项当成与f无关的项而分离,它积分后成为不重要的常数(只与T有关). 因此,不管这些常数,有

$$I=\exp\left\{-\frac{1}{2}\int\dot{X}'^{2}(t)dt-\frac{C}{2}\right.$$

$$\cdot\iint[X'(t)-X'(s)]^{2}\exp(-\omega|t-s|)dtds$$

$$\left.+\int f(t)X'(t)dt\right\}, \qquad (11-67)$$

其中X'是使此表达式极小的函数[为了方便,它应满足的边界条件为: 当时间间隔是0或T时,$X'(0)=X(T)=0$]. 这变分问题给出积分方程

$$\frac{d^{2}X'(t)}{dt^{2}}=2C\int[X'(t)-X'(s)]$$

$$\cdot\exp(-\omega|t-s|)ds-f(t). \qquad (11-68)$$

用式(11-68),式(11-67)可简化为

$$I = \exp\left[\int \frac{1}{2} f(t) X'(t) dt\right]. \qquad (11\text{-}69)$$

我们只需解方程(11-68)，再将结果代入式(11-69). 为此，我们定义

$$Z(t) = \frac{\omega}{2} \int \exp(-\omega |t-s|) X'(s) ds, \qquad (11\text{-}70)$$

于是

$$\frac{d^2 Z(t)}{dt^2} = \omega^2 [Z(t) - X'(t)], \qquad (11\text{-}71)$$

而式(11-69)变成

$$\frac{d^2 X'(t)}{dt^2} = \frac{4C}{\omega} [X'(t) - Z(t)] - f(t), \qquad (11\text{-}72)$$

这个方程是容易分离并求解的. 解 $X'(t)$ 代入式(11-69)，对于式(11-68)的情形，给出

$$\begin{aligned} I &= \exp\{i\mathbf{k}\cdot[\mathbf{X}(\tau) - \mathbf{X}(\sigma)]\} \\ &= \exp\left[-\frac{2Ck^2}{v^3\omega}(1 - e^{-v|\tau-\sigma|}) - \frac{\omega^2}{2v^2} k^2 |\tau - \sigma|\right], \end{aligned} \qquad (11\text{-}73)$$

其中我们已经作了下列代换:

$$v^2 = w^2 + \frac{4C}{w} \qquad (11\text{-}74)$$

这个结果已经正确归一化，因为对于 $\mathbf{k} = 0$ 它也是成立的. 把式(11-73)代入式(11-63)，得到 $\mathbf{k}$ 的简单高斯型积分，于是代入 A 得

$$A = \frac{2v}{w\sqrt{\pi}} \int_0^\infty \left[w^2\tau + \frac{v^2 - w^2}{v}(1 - e^{-v\tau})\right]^{-1/2} \cdot e^{-w\tau} d\tau. \qquad (11\text{-}75)$$

为了找出 B，我们需要求 $\langle|\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(s)|^2\rangle$. 相对于 $\mathbf{k}$ 展开式(11-73)两边，取 k^2 以下的阶，就可以得到 $\langle|\mathbf{r}(t) -$

$\mathbf{r}(s)|^2\rangle$. 因此，

$$\frac{1}{3}\langle|\mathbf{r}(\tau)-\mathbf{r}(\sigma)|^2\rangle$$

$$=\frac{4C}{v^3w}(1-e^{-\tau-\sigma})+\frac{w^2}{v^2}|\tau-\sigma|. \quad (11\text{-}76)$$

现在容易完成B中积分，并且表达式简化为

$$B=3C/vw. \quad (11\text{-}77)$$

最后，我们需要求属于作用量S'的能量E'. 把式(11-6)两边对C求导数，就轻而易举地做到了这一点. 立即发现，

$$C\frac{dE_0'}{dC}=B, \quad (11\text{-}78)$$

于是根据式(11-77)和式(11-74)，积分给出(因为当$C=0$时，$E_0'=0$)

$$E_0'=\frac{3}{2}(v-w). \quad (11\text{-}79)$$

因为$E_0'-B=(3/4v)(v-w)^2$，所以我们终于得到能量表达式

$$E=\frac{3}{4v}(v-w)^2-A, \quad (11\text{-}80)$$

其中A由式(11-75)给出. 可以把量v和w看成是两个参数，它们可以分别改变，以便得到E的极小值.

不巧，不可能以严密的形式完成A的积分，于是需要数值积分才能完全确定E. 不过在几种极限情况下可以得到近似表达式. 大α的情况对应于大v. 选择$w=0$，就导致积分

$$A=\frac{\alpha}{\sqrt{\pi v}}\int_0^\infty e^{-\tau}d\tau(1-e^{-v\tau})^{-1/2}$$

$$=\frac{\alpha\Gamma(1/v)}{\sqrt{v}\,\Gamma\left(\frac{1}{2}+\frac{1}{v}\right)} \quad (11\text{-}81)$$

以及 $E_0' = 3v/4$. 这相当于使用了式(11-37)中固定的谐振子束缚势. 对于大 v，可以略去 $\exp(-v\tau)$，于是 $A = (\pi\omega)^{-1/2}\alpha v^{1/2}$. 当 $\alpha < 5.8$ 而 $w = 0$ 时，式(11-80)没有极小，除非 $v = 0$；所以对于 α 的全部物理区域，$w = 0$ 的情形不能给出单个表示. 虽然有这些缺点，式(11-81)的结果相对简单，并且相当精确. 对于 $\alpha > 6$，只有相当大的 v 值才是重要的，下述渐近公式(当 $v > 4$ 时，误差为百分之一)是方便的：

$$A = \alpha\left(\frac{v}{\pi}\right)^{1/2}\left(1 + \frac{2\ln 2}{v}\right). \tag{11-82}$$

然而，弗罗利克(Frohlich)把 $\alpha = 6$ 处的不连续性看成是一个严重的缺点，用我们现在的方法可以避免这个缺点. 为此，我们选择 w 不等于零.

让我们仅对小 α 和 w 不等于零的情况研究式(11-80). 当 v 与 w 接近时会出现极小. 所以我们写 $v = (1+\varepsilon)w$，考虑 ε 很小，并在式(11-75)中把根号函数展开. 这给出

$$A = \alpha\frac{v}{w}\left[1 - \varepsilon\int_0^\infty \tau^{-3/2}e^{-\tau}(1 - e^{\omega\tau}) \cdot \frac{d\tau}{2\sqrt{\pi}} + \cdots\right]. \tag{11-83}$$

这个积分为

$$A = \alpha + \alpha\varepsilon(1 - P),$$

其中

$$P = 2w^{-1}[(1+w)^{1/2} - 1]. \tag{11-84}$$

式(11-80)的问题在这种近似程度下，对应于求下式极小

$$E = \frac{3}{4}w\varepsilon^2 - \alpha - \alpha\varepsilon(1 - P) \tag{11-85}$$

亦即

$$\varepsilon = \frac{2\alpha}{3w}(1 - P), \tag{11-86}$$

因为已设 ε 是小的，所以上式仅对小 ε 成立. 所得到的能量是

$$E = -\alpha - \frac{\alpha^2}{3w}(1 - P)^2. \tag{11-87}$$

因此,甚至对于小 α, 我们的方法也给出一个修正. 当 $w = 3$ 时,它最小,此时给出

$$E = -\alpha - \frac{\alpha^2}{81} = -\alpha - 1.23\left(\frac{\alpha}{10}\right)^2. \tag{11-88}$$

它对于 w 的选择不灵敏. 例如, 当 $w = 1$ 时,式中 1.23 仅降为 0.98. 李和皮尼斯 (Pines)[1] 的方法给出近似到这一阶的精确结果 (11-88). 哈加 (Haga)[2] 把微扰展开进行到二阶项, 他证明, $(\alpha/10)^2$ 项的精确系数应该是 1.26, 因此, 对于小 α, 我们的变分法相当精确.

α 很大的极为相反情况对应于大 v, 正如我们将看到的, w 接近于 1. 因为 $v \gg w$, 所以在一级近似下,式 (11-76) 中积分化为式 (11-81), 我们可以使用其渐近式. 考虑到 $w/v \ll 1$, 把式 (11-75) 根号函数展开,可以得到使用 w 的又一个近似. 进而,略去 $\exp(-v\tau)$. 用这种方式得到

$$E = \frac{3}{4v}(v - w)^2 - \alpha\left(\frac{v}{\pi}\right)^{1/2}\left(1 + \frac{2\ln 2}{v} - \frac{w^2}{2v}\right). \tag{11-89}$$

在大 v 近似下,当 $w = 1$ 而 $v = (4\alpha^2/9\pi) - (41n^2 - 1)$ 时,

---

1) T. Lee 和 D. Pines, Interaction of a Nonrelativistic Particle with a Scalar Field with Application to Slow Electrons in Polar Crystals, *Phys. Rev.*, Vol. 92, p.883, 1953.

2) E. Haga, 关于 Slow Electrons in a Polar Crystal 的评论, *Progr. Theoret. Phys. (Kyoto)*, Vol.11, p. 449, 1954.

上式为极小。于是我们找到[1]

$$E = -\frac{\alpha}{3\pi} - 3\ln 2 - \frac{3}{4} = -0.1061\alpha^2 - 2.83 \quad (11\text{-}90)$$

这个近似值不是 E 的上限，遗憾的是进一步近似到 $1/\alpha^2$ 阶的项可能是正的。

在这个方法的基础上，舒尔茨 (Schultz)[2] 完成了详细的数值工作。使用数字计算机，舒尔茨对 n 个不同的 α 值计算了使 E 极小的 v 和 w 的值。他也求出了 E，并把它与由另外 n 个理论可能得到的值进行了比较。具体讲，他用李·洛和皮尼斯 (E_{llp})[3]，李和皮尼斯 (E_{lp})[4]，格罗斯 (Gross) (E_g)[5]，佩卡 (Pekar)[6]，博戈卢波夫 (Bogolubov)[7] 和泰亚布利科夫 (Tyablikov)[8] (E_{pbt}) 的理论计算了自能。

表 11-1 中列出了对不同 α 的 v 和 w 的结果，还有费曼理论给出的能量 (E_f) 与其他理论导出能量的比较，此表摘自舒尔茨的文章。在此表中，已假设 ω 和 $\hbar$ 都等于 1。注意，对于所有 α 值，E_f 值均低于其他相应的能量值。

---

1) S. I. Pekar 在极化子理论 (*Zh. Eksperim. i Teor. Fiz.*, Vol. 19, p.796, 1949) 中已经证明，当 α 大时，E 趋向于 $-0.1088\alpha^2$。

2) T.D. Schultz, Slow Electrons and Polar Crystals: Self-energy, Mass and Mobility, *Phys. Rev.*, Vol. 116, p. 526, 1959.

3) Lee, Low 和 Pines, The Motion of Slow Electrons in a Polar Crystal, *Phys. Rev.*, Vol.90, p. 297, 1953.

4) 同上.

5) E.P.Gross, Small Oscillation Theory of the Interaction of a Particle and a *Scatar Field Phys. Rev.*, Vol. 100, p. 1571, 1955.

6) S.I.Pekar, "Untersuchungen über die Elektronentheorie der Kristalle," Akademie-Verlag, Berlin, 1954.

7) S.I. Bogolubov, On a New Form of the Adiabatic Theory of Disturbances in the Problem of Interaction of Particles with a Quantum Field *Ukr. Mat. Zh.*, Vol. 2, p.3, 1950.

8) S.V. Tyablikov, An Adiabatic Form of Perturbation Theory in the Problem of the Interaction of a Particle with a Quantum Field *Zh. Exsperim. i Teor. Fiz.*, Vol. 21, p. 377, 1951.

表 11-1

a	3	5	7	9	11
ν	3.44	4.02	5.81	9.85	15.5
w	2.55	2.13	1.60	1.28	1.15
E_t	−3.1333	−5.4401	−8.1127	−11.486	−15.710
E_{1p}	−3.10	−5.30	−7.58	−9.95	−12.41
E_g	−3.09	−5.24	−7.43	−9.65	−11.88
E_{pbt}			−6.83	−10.31	−14.7

第十二章　有关几率的其他问题

在前几章中，我们已经看到如何用路径积分处理一些量子力学问题，按其物理性质来讲，这些问题是一些几率问题．我们还用路径积分方法分析了统计力学的某此方面，其中统计力学函数的几率性质使路径积分技术特别有效．我们可以沿着这个思路进一步讨论广泛的几率问题，其中路径积分方法会有特殊价值的应用．

本章的目的是研究几个这种几率问题，它们可分为两类．首先我们讨论将路径积分的概念直接应用到经典几率问题．这点与前面各章十分不同，前几章全都是将其应用于量子力学的．其次，我们将处理既涉及几率又涉及量子力学的问题．在这一章内，我们不可能详细处理这些内容．我们仅仅用一些例子概述．如何能提出某些问题，从而启发读者去实践路径积分方法的一些应用．

路径积分的主要直接应用对象是几率问题，原因是用路径积分能够直接处理路径或函数的几率的记号．为了弄清楚这一点，我们从一些熟知的几率概念[1]用于分立事件开始，再逐步过渡到连续变量．

12-1　随机脉冲

开始，我们考虑只有一个分立变量的典型几率问题．我们处理一特定情形，其中一系列分立事件在随机时刻出现，例

---

1) Harold Cramér, "Mathematical Methods of Statistics" Princeton Univ. Press, Princeton N. J., 1951．我们采用通常几率理论的理解．

如，宇宙线打到探测器上，或雨滴落到某特定区域的地面上．我们知道，粒子在随机时刻落下，但是在任何较长的时间 T 内，我们期望能观察到 $\bar{n}=T\mu$ 个粒子．换句话说，μ 是平均计数率．

当然在任何实际测量中，所记录到的准确的粒子 n 一般不会等于期待的数．但是我们可以直接提问：当所期望的粒子数是 $\bar{n}$ 时，在一段时间内观察到特定粒子数 n 的几率是多少？它由泊松分布给出：

$$P_n=\frac{\bar{n}^n}{n!\exp(\bar{n})} \tag{12-1}$$

另一方面，我们可以提出另一类几率问题．例如，我们可以问：从粒子的一次撞击到下一次撞击的时间间隔恰恰等于某特定时间 t 的几率是多少？实际上，对由这种方式提出的问题没有正确的答案．如果我们问的是时间间隔等于或大于 t 的几率，那么可以给出答案[它是 $\exp(-\mu t)$]，即我们可以回答关于 t 落到一定区间中的问题．这样，如果我们关心的是特定值，那么我们必须给定一无限小区间，并提出问题：时间间隔落到 t 周围 dt 区间之中的几率（无限小）是什么？这个答案可以写成

$$P(t)\ dt=\mu\exp(-\mu t)dt. \tag{12-2}$$

于是我们建立了连续变量的几率分布的概念：$P(t)$ 是间隔等于 t 的单位时间区间的几率．如果变量 x 位于 x 周围区间 dx 中的几率是 $P(x)dx$，那么我们把 x 的几率分布写为 $P(x)$．容易将此推广到两个变量，并把 x 和 y 的分布几率写成 $P(x,y)dxdy$．其含义是，在 xy 平面的区域 R 内发现，变量 x 和 y 的几率由 $\int_R P(x,y)dxdy$ 给出．

我们希望进一步推广几率的概念．我们不仅要考虑单个

变量的分布，而且还要考虑整个曲线的分布，即我们希望构造几率函数或泛函，它使我们可以回答下述问题：获得某物理现象一段特定历史的几率是多少？例如，某电阻上的电压或商品的价格，或者在两个变量情况下、某种形状海面的几率作为经度和纬度函数等等. 于是，我们要考虑函数的几率.

我们将用下述方式记下它. 观察到函数 $f(t)$ 的几率是泛函 $P[f(t)]$. 但是我们必须小心记住，仅当我们定义了寻找特定曲线的区域之后，与这种几率相联系的问题才有意义. 就像上面例子中必须问的问题是：在区间 dt 内找到时间间隔的几率是多少？因此现在我们必须问：在或多或少受到限制的某类函数中发现某函数的几率是多少？例如，一类曲线在我们考虑的全部时间内限制于值 a 和 b 之间，从其中找出某曲线的几率是多少？若我们称这类曲线子集为类 A，则我们问：在类 A 中找到 $f(t)$ 的几率是多少？ 我们把答案写成路径积分

$$\int_A P[f(t)]\mathscr{D}f(t), \tag{12-3}$$

其中积分遍及类 A 中所有函数.

实际上，这个表达式可以想像为与几个不同变量的几率函数类似. 如果我们想像，通过取 t_1，t_2，$\cdots$等值把时间分成分立的间隔（正如我们在第二章中头一次定义路径积分时所做的那样），那么，在这些特定时刻的函数值 $f(t_1)$，$f(t_2)$，$\cdots=f_1$，f_2，$\cdots$ 与多变量分布函数的变量类似. 于是观察到某特定曲线的几率可想像为一组特定值 f_1，f_2，$\cdots$在区域 df_1，df_2，$\cdots$中的几率，即 $P(f_1, f_2, \cdots)df_1 df_2\cdots$.

如果这时我们取极限，令分立的时间间隔数目变为无限大，那么我们就会得到，连续曲线 $f(t)$ 在区域 $\mathscr{D}f(t)$ 中的几率为式 (12-3) 中路径积分的被积函数. 本章以后几节所要

研究的正是这种几率概念和这种几率泛函。

12-2 特征函数

继续采用在路径几率泛函和比较传统的变量几率函数之间的类比是有益的。有许多概念(例如平均值)是两种方法共有的。用通常的具有分立值的量的几率分布，因而观察到特定数 n 的几率是 P_n，这时平均值是

$$\sum_{n=1}^{\infty} nP_n = \bar{n}. \tag{12-4}$$

对于连续分布变量，它变成

$$\int_{-\infty}^{\infty} xP(x)dx = \bar{x}, \tag{12-5}$$

按类比方式，泛函 $Q[f(t)]$ 的平均值写为

$$\frac{\int Q[f(t)]P[f(t)]\mathscr{D}f(t)}{\int P[f(t)]\mathscr{D}f(t)} = \langle Q\rangle. \tag{12-6}$$

在上述最后一个等式中，像在第七章中一样，我们已经在分母中写出一个路径积分，以便提醒我们自己，我们总是面临着归一化问题。原则上，可以先求出分布函数的路径积分，令它等于 1，从而求出其归一化常数。然而，在许多实际情况中，更方便的办法是让函数不经过归一化的过程，而在表达式的分数线上下直接抵销掉一些实际极难于求值的因子。

正像函数的平均值可以用路径积分记号表示一样，函数在某特定时刻(比如 $t=a$)的均方值也可以用路径积分记号表示。即

$$\langle [f(a)]^2\rangle = \frac{\int [f(a)]^2 P[f(t)]\mathscr{D}f(t)}{\int P[f(t)]\mathscr{D}f(t)}, \tag{12-7}$$

因为它不过是一个特殊的泛函.

最重要的函数平均值之一[像用式(12-5)所计算的]是 $\exp(ikx)$ 的平均值,称为特征函数,它是

$$\phi(k) = \langle \exp(ikx) \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \exp(ikx)\, P(x)\, dx. \tag{12-8}$$

有时也称其为动量产生函数. 它不过是 $P(x)$的傅里叶变换;它对计算各种分布特征是一个特别有用的函数, 因为知道了它就等价于知道了分布函数本身. 它们之间这种等价性可由下式看出:

$$P(x) = \int_{-\infty}^{\infty} \exp(-ikx)\phi(k)dk. \tag{12-9}$$

它通过逆变换由特征函数求得几率分布函数.

取特征函数的导数可以确定分布函数的某些重要参数. 例如 x 的平均值是

$$\langle x \rangle = -i \left. \frac{d\phi(k)}{dk} \right|_{k=0}. \tag{12-10}$$

此式容易证明, 将式(12-8)两边对 k 微商再令 $k=0$ 即可. 事实上,存在一系列关系式:

$$\phi(0) = 1, \ \phi'(0) = i\langle x \rangle, \ \phi''(0) = -\langle x^2 \rangle \cdots. \tag{12-11}$$

当然, 下一步是把特征函数的概念推广到泛函分布的情形. 再一次回到我们的分立时间间隔图象, 我们可以建立这种特征函数的数学定义. 然后再应用传播子 $\exp(ik_1f_1) \times \exp(ik_2f_2)\cdots$ 来完成大量变数的几率函数的傅里叶变换. 我们令时间间隔数趋于无限大,上述传播子就变成

$$\exp\left[i\int k(t)f(t)\,dt\right].$$

这样,它就是我们为了建立特征泛函,而希望求平均值的那个

泛函. 应用式(12-6), 我们得到

$$\phi[k(t)]=\frac{\int \exp\left[i\int k(t)f(t)\,dt\right]P[f(t)]\mathscr{D}f(t)}{\int P[f(t)]\mathscr{D}f(t)}.$$

(12-12)

这个特征泛函也有一些重要的特殊性质. 例如, $\Phi(0)=1$, 在特定时刻 $t=a$ 计算的函数 $f(t)$ 的平均值是

$$\langle f(a)\rangle=-i\frac{\delta}{\delta k(a)}\Phi[k(t)]\Big|_{k(t)=0} \qquad (12\text{-}13)$$

其中我们已经应用了节 7-2 所描述的泛函求导技术.

原则上,可以对路径积分进行逆傅里叶变换,并且把几率泛函写成

$$P[f(t)]=\int \exp\left[-i\int k(t)f(t)\,dt\right]\Phi[k(t)]\mathscr{D}k(t),$$

(12-14)

当然,现在路径积分在 k 函数的空间中进行.

为了以后解释的需要, 我们可以指出, 如果函数 $f(t)$ 不是未定的, 而是确切知道为某特定函数 $F(t)$, 即除了 $f(t)=F(t)$, 对其他一切 $f(t)$ 都有 $P[f(t)]=0$, 那么这个特征函数是

$$\Phi=\exp\left[i\int k(t)F(t)\,dt\right]. \qquad (12\text{-}15)$$

12-3 噪声

我们将把至此已经阐述的概念应用于一个特殊的例子, 并且在此过程中再阐述几个概念. 让我们考虑一种情形, 其中我们正计算某种短脉冲, 这些脉冲或许是宇宙线撞击在盖革计数器上产生的, 也许是某电阻中的热噪声脉冲. 在这些情况中,这些脉冲不再直接是能量的分立窄峰信号,而表示为

电压的上升和下降．因此，细微观察与这样一个脉冲相联系的实际电压变化过程，应该能表明，对于一个在 $t=0$ 时刻发生的脉冲，它具有 $g(t)$ 形状．这样，若脉冲在 t_0 时刻发生，则电压曲线的形状应是 $g(t-t_0)$．

现在，假定我们在一段时间 T 内进行计数实验，在此期间，一些脉冲的中心在 t_1、t_2、$\cdots$、t_n 时刻出现．全部实验的完整电压变化过程应该是 $\sum\limits_{j=1}^{n} g(t-t_j)$．因为我们知道，当所有事件出现时，几率函数应该就是确定事件的表示，所以应用式（12-15），相应的特征函数变成

$$\Phi=\exp\left[i\sum_{j=1}^{n}\int k(t)\,g(t-t_j)\,dt\right]. \tag{12-16}$$

但现在假定我们打算确定，在进行实验之前找到电压的某特定时间过程的几率．在此情形下，我们允许几个事件以均匀几率在整个时间间隔内随机分布．即一个事件在时间间隔 dt 内发生的几率为 dt/T．在此情况下，特征函数变成

$$\begin{aligned}\Phi&=\int_0^T\exp\left[i\sum_{j=1}^{n}\int k(t)\,g(t-t_j)\,dt\right]\frac{dt_1}{T}\frac{dt_2}{T}\cdots\frac{dt_n}{T}\\&=\left(\int_0^T\exp\left[i\int k(t+s)g(t)\,dt\right]\frac{ds}{T}\right)^n.\end{aligned} \tag{12-17}$$

我们把括号中的表达式记为 A，把这个结果写成 A^n．

如果在此时间间隔内这些事件的数目以某种方式分布，以致可用泊松分布，即每个事件是否发生与其他任何事件发生的时间无关，并且发生率 μ 为常数，它就是单位时间内发生该事件的期待值，于是在时间间隔 T 内可期待该事件发生数为 $\mu T=\bar{n}$．特征函数是

$$\Phi=\sum_n A^n\frac{\bar{n}^n}{n!}e^{-\bar{n}}. \tag{12-18}$$

此式右边的和是某指数函数的展开式，于是这个特征函数可写成

$$\Phi = \exp[-(1-A)\bar{n}] = \exp\left[-\mu T\left(1 - \int_0^T \exp\left\{i\int k(t+s)g(t)\,dt\right\}\frac{ds}{T}\right)\right]$$

$$= \exp\left[-\mu\int_0^T\left(1-\exp\left\{i\int k(t+s)g(t)\,dt\right\}\right)ds\right]. \tag{12-19}$$

这样，我们可以确定许多不同情形的特征函数. 下面我们继续讨论在各种近似条件下的这个结果.

我们设想，脉冲变得很弱，而单位时间可期待的脉冲数 μ 变得很大. 在此情况下，$g(t)$ 是小量，于是可以把 $\exp\left[i\int k(t+s)g(t)\,dt\right]$ 展成幂级数，并且可以把特征函数近似表示为

$$\exp\left[i\mu\int_0^T\int_0^T k(t+s)\,g(t)\,dt\,ds\right]$$

$$= \exp\left[i\mu G\int_0^T k(t)\,dt\right], \tag{12-20}$$

其中我们已经使用了代换 $G = \int g(t)\,dt$，它是脉冲的面积. 这意味着，Φ 具有 (12-15) 的形式，并且 $F(t) = \mu G$（一个与 t 无关的常数）. 这等于说，$f(t)$ 一定是 μG，或换句话说，观察到函数 $f(t) = \mu G$ 的几率是 1，而观察到其他任何 $f(t)$ 的几率都是零. 这就是说，大量堆积的小脉冲产生一个几乎稳定的直流电压，其值等于每秒脉冲数 μ 乘以每个脉冲所提供的平均电压 G. 下面，我们要得到一个较高阶近似，从而研究这个近似为直流电压的起伏，即不规则之处.

式 (12-20) 是描述式 (12-19) 里特征泛函中指数

$$\exp\left[i\int k(t+s)g(t)\,dt\right]$$

的一阶近似。现在设我们求到下一阶近似，包括二阶项，即

$$-\frac{\mu}{2}\iint k(t)\,g(t+s)\,dt\int k(t')g(t'+s)\,dt'ds. \quad (12\text{-}21)$$

为简化这个表达式，我们定义一个函数

$$\lambda(\tau)=\int g(t)\,g(t+\tau)\,dt, \qquad (12\text{-}22)$$

它度量了两个相邻脉冲间的重叠。将式(12-22)代入，二阶项约化为

$$-\frac{\mu}{2}\int_0^T\int_0^T k(t)\,k(t')\lambda(t-t')\,dt\,dt'. \qquad (12\text{-}23)$$

把一阶项和二阶项都包括进来，特征泛函是

$$\Phi=\exp\left[i\mu G\int k(t)\,dt-\frac{\mu}{2}\cdot\iint k(t)\,k(t')\lambda(t-t')\,dt\,dt'\right]. \qquad (12\text{-}24)$$

此表示式的第一个因子是常数平均坪，如果我们考虑电压脉冲，可以称其为直流坪，如果愿意，我们可以平移 $f(t)$ 的原点而略去这个坪，而集中注意力于围绕着它的变化。即我们总是可以平移 $f(t)$ 的原点而去掉因子 $\exp\left[i\int k(t)F(t)\,dt\right]$ [即令 $f(t)=F(t)+f'(t)$，再研究 $f'(t)$ 的几率分布和它的特征泛函]。如果我们这样改变了原点，那么我们就研究电压在直流坪附近的起伏。

这里要指出式(12-24)有一个特别的近似，它常常够用了。一般，$\lambda(\tau)$ 是 τ 的窄函数。脉冲形状 $g(t)$ 的上升、下降有一定的宽度，所以若两个脉冲之间隔开的距离非常远，则其重叠面积等于零。换个说法，当 τ 变大时，$\lambda\tau$ 迅速趋近于

零. 作为其结果，当 $\lambda(\tau)$ 充分窄时,式(12-24)中的第二项可以近似为

$$\exp\left\{-\frac{q}{2}\int[k(t)]^2dt\right\}, \tag{12-25}$$

其中我们已经使用代换 $q=\mu\int_{-\infty}^{\infty}\lambda d\tau$. 上式等价于几率分布

$$P[f(t)]=\exp\left\{-\frac{1}{2\sigma}\int[f(t)]^2dt\right\}. \tag{12-26}$$

像我们这儿所描述的一类起伏常常称为**高斯噪声**.

近年来在通讯理论中，人们已经广泛研究了描述噪声函数的分布泛函的特性. 已经确定并求出了噪声谱的一些特性. 在本节和下一节我们将进行类似的讨论；下节我们要处理高斯噪声.

现在再给出一个例子,以便进一步表明,怎样建立特征泛函. 我们考虑一些脉冲,它们出现的时刻是随机的,并且全都具有特定的形状,比如说是 $u(t)$，但是每个脉冲有不同的高度，于是一个典型的脉冲可写为 $au(t)$. 我们允许高度 a 可正可负. 这样，现在我们假定脉冲时间选择为随机间隔的时刻 t_i，并且其高度随机地取正值或负值 a_i. 得到的函数是

$$f(t)=\sum_i a_iu(t-t_i). \tag{12-27}$$

如果我们首先不管事件的随机性质，我们就得到一个等价于式(12-16)的特征泛函为

$$\Phi=\exp\left[i\sum_i a_i\int k(t)u(t-t_i)dt\right]. \tag{12-28}$$

其次，如果包括所假设的脉冲高度的随机性质，并且把第 i 个脉冲获得特定高度 a_i 在区域 da_i 中的几率记为 $p(a_i)da_i$，那么这个特征泛函变成

$$\Phi = \iint \cdots \exp\left[i \sum_i a_i \int k(t) u(t-t_i) dt\right]$$

$$\cdot\, p(a_1) da_1 p(a_2) da_2 \cdots. \tag{12-29}$$

当然，对于每一个 a_i 值，这些几率函数中相应的一个都与其特征函数(即动量产生函数)有关．设这个函数为 $W[\omega]$，并定义它为

$$W[\omega] = \int \exp(i\omega a) p(a) da. \tag{12-30}$$

于是 Φ 的表达式可写为

$$\Phi = \prod_i W\left[\int k(t) u(t-t_i) dt\right]. \tag{12-31}$$

现在我们可以像在推导式(12-17)时所做的那样继续下去,并引入下述概念：脉冲发生的精确时间是随机分布的,有一个在 $0 \leqslant t \leqslant T$ 的整个区间均匀分布的函数．若我们假定在这段时间内准确地有 n 个脉冲,则特征泛函变成

$$\Phi = \left(\frac{\gamma}{T}\right)^n, \tag{12-32}$$

其中

$$\gamma = \int W\left[\int k(t) u(t-s) dt\right] ds. \tag{12-33}$$

如果像推导式(12-18)时那样，我们再假设脉冲发生时间的分布适合泊松分布的假定． 那么我们必然要把式(12-32)的表达式乘以因子 $\bar{n}^n \exp(-\bar{n})/n!$，与以前一样，其中 $\bar{n} = \mu T$ 是时间间隔 T 中可期待发生的事件数． 于是对 n 求和,得

$$\Phi = \exp[-\mu(T-\gamma)]$$

$$= \exp\left(-\mu \int \left\{1 - W\left[\int k(t) u(t-s) dt\right]\right\} ds\right). \tag{12-34}$$

作为此结果的一个特例,我们假设脉冲的形状特别窄．事

实上，我们是假定可以用 δ 函数作为脉冲形状函数的近似，即 $u(t)=\delta(t)$. 于是特征泛函为

$$\Phi=\exp\left(-\mu\int\{1-W[k(s)]\}ds\right). \quad (12\text{-}35)$$

下一步，我们假设高度分布是高斯型的，平均值为零，方均根的值为 σ；换句话说，是下式给出的普通正则分布：

$$p(a)da=\frac{1}{\sqrt{2\pi}\,\sigma}\exp\left(-\frac{a^2}{2\sigma^2}\right)da. \quad (12\text{-}36)$$

在此情况下，特征函数 $W(\omega)$ 变成

$$W[\omega]=\exp\left(-\frac{\sigma^2}{2}\omega^2\right), \quad (12\text{-}37)$$

而 Φ 的结果是

$$\Phi[k(t)]=\exp\left[-\mu\int\left(1-\exp\left\{-\frac{\sigma^2}{2}[k(s)]^2\right\}\right)ds\right]. \quad (12\text{-}38)$$

于是，我们又一次发现，可以推导出适合我们假设条件的特征泛函 $\Phi[k(t)]$. 在这个推导的任何一步中，把它约化成二次型的近似都可以成立. 例如，在刚刚描述的情况中，小的方均根值 σ 对应于弱信号. 同时如果在某一时间间隔内到达信号的期待数并不小，那么式(12-38)可以十分好地近似为

$$\Phi=\exp\left\{-\frac{\mu\sigma}{2}\int[k(t)]^2dt\right\}. \quad (12\text{-}39)$$

像这样的分布称为白噪声.

12-4 高斯噪声

在许多情况下都会出现其特征泛函是高斯型的一类分布，这节我们将讨论之.

我们已经处理过高斯型几率分布，即某确定函数平方的

指数．上节我们假设随机脉冲是泊松分布，由此引进指数项的二阶近似,从而得到这种高斯泛函,尽管如此，还是值得指出，实际上，一些物理过程的性质使它们看来像是如此分布的． 在传统的几率理论中，正则(或高斯)分布适合于一些物理现象,这是因为综合了大量随机出现的独立事件的结果．这是几率理论[1]的中心极限定理 (central-limit theorem) 的结论．同样的结论适用于分布泛函，从而可得出下述事实：研究物理现象时有许多重要情况具有高斯分布．为了进一步讨论,我们在这儿把最一般形式的高斯特征泛函写成

$$\Phi = \exp\left[i\int k(t)\,F(t)\,dt - \frac{1}{2}\cdot\iint k(t)\,k(t')A(t,t')\,dt\,dt'\right]. \qquad (12\text{-}40)$$

此表达式中的第一个因子可以通过平移定义 $f(t)$ 的原点而去掉，正像我们在推导直流坪附近电压起伏的分布时所讨论的那样．于是我们可以定义 $f' = f - F(t)$． 下面我们还指出,如果我们所描述的系统的性质与时间绝对值无关,那么传播子 $A(t,t')$ 必然具有形式 $A(t-t')$．

在实际物理情形里，这个特殊的函数 A 可以用某一小段实验状况的机理来确定，也可用特定一段现实以一种方式近似确定,这段现实的性质非常类似于我们所研究的分布函数．在前面给出噪声谱的推导过程中，我们已经有了这种近似的一个例子．其中 $A(t,t') = \mu\lambda(t-t')$．在上述两种情形中，使用这个函数所得的系统的性质的理论是一样的，只要特征泛函 Φ 可以恰当地用二次型或高斯型 (12-40) 近似．

当然,因为在前面各章里,我们已经费了相当多时间以各

---

1) 同前面 p.347 的注释．

种方式运用高斯泛函，所以到现在，我们已知道如何处理它们了. 在这种特殊情况中， i 的出现不同于典型量子力学中的情形. 它意味着，函数在节 7-4 中是实的，在这儿却是虚的. 然而，这儿并不需要任何数学方面的评论；只不过要认识有某些差别，并为了解结果细节中的这些差别做准备.

相应于特征泛函 (12-40) 的几率分布是

$$p[f(t)] = \exp\left\{-\frac{1}{2}\iint [f(t) - F(t)][f(t') - F(t')]B(t,t')dt\,dt'\right\}, \tag{12-41}$$

现在这儿的函数 $B(t, t')$ 是与 $A(t, t')$ 互逆的传播子. 即函数 A 和 B 的关系是

$$\int A(t,\tau)B(\tau,s)d\tau = \delta(t-s). \tag{12-42}$$

问题 12-1 证明上式.

用第七章中介绍的方法，从特征泛函可以计算这个分布的全部参数.

现在，我们将更详细地研究与时间无关的高斯噪声的某些物理特性，即我们要研究的分布的特征泛函是

$$\Phi = \exp\left[-\frac{1}{2}\iint k(t)\,k(t')A(t-t')dt\,dt'\right]. \tag{12-43}$$

函数 $A(\tau)$ 称为相关函数. 式 (12-43) 意味着，观察到特定噪声函数 $f(t)$ 的几率是

$$p[f(t)] = \exp\left[-\frac{1}{2}\iint f(t)f(t')B(t-t')\,dt\,dt'\right]. \tag{12-44}$$

出现在上式后面的函数 B 是相关函数 A 的逆. 亦即 $\int B(t-s)\cdot A(s)ds = \delta(t)$，或者说，如果

$$\mathscr{S}(\omega)=\int A(\tau)\exp(i\omega\tau)d\tau \qquad (12\text{-}45)$$

是 $A(\tau)$ 的傅里叶变换，则 $B(\tau)$ 的傅里叶变换是 $1/\mathscr{S}(\omega)$.

我们将由计算这个分布函数的一些性质开始. 我们先证明，此噪声信号的平均值等于零. 这是因为，像在式(12-13)中一样，此噪声函数在特定时刻 $t=a$ 的平均值是

$$\langle f(a)\rangle=-i\frac{\delta\Phi}{\delta k(a)}. \qquad (12\text{-}46)$$

在此表达式中，式(12-43)中的泛函 Φ 的导数由下式给出(参看节 7-2):

$$\frac{\delta\Phi}{\delta k(a)}=\left[-\int k(t)A(t-a)dt\right]\Phi, \qquad (12\text{-}47)$$

如果对特定函数 $k(t)=0$ 求它的值，那么它变成零.

其次，我们计算此噪声函数平方的平均，或更好一点，计算在时刻 a 和 b 的两个噪声函数乘积的期待值，称为噪声的相关函数. 把式(12-12)两边微商两次，得

$$\begin{aligned}\langle f(a)f(b)\rangle&=\frac{-\delta^2\Phi}{\delta k(a)\delta k(b)}\\&=A(b-a)\Phi-\left[\int k(t)A(t-a)dt\right]\\&\quad\cdot\left[\int k(t')A(t'-b)dt\right]\Phi, \qquad (12\text{-}48)\end{aligned}$$

如果对函数 $k=0$ 求值，它就是 $A(b-a)$. 这就是把 A 叫做相关函数的原因.

12-5 噪声谱

噪声分布最有用的特性是噪声的功率谱(参看问题 6-26)，它定义为噪声函数的傅里叶变换平方的平均值，即

$$\phi(\omega)=\int f(t)\exp(i\omega t)dt \qquad (12\text{-}49)$$

的平方平均值. 应用以前的结果,我们可以计算它

$$\begin{aligned}\langle|\phi(\omega)|^2\rangle &= \left\langle\int f(a)\exp(i\omega a)da\int f(b)\exp(-i\omega b)db\right\rangle \\ &= \iint\langle f(a)f(b)\rangle\exp[i\omega(a-b)]dadb \\ &= \iint A(b-a)\exp[i\omega(a-b)]dadb \\ &= \int\mathscr{S}(\omega)da. \end{aligned} \tag{12-50}$$

其中我们已经使用了函数 $\mathscr{S}(\omega)$, 它是相关函数 A 的傅里叶变换[参看式(12-45)].

如果我们完成式(12-50)最后一步所确定的积分，当然会所得结果为无限大. 因此，我们现在企图算出的方均值只对某有限时间间隔才有定义. 如果取单位时间间隔，那么我们可以说,每秒平均功率是

$$\text{每秒平均}\ |\phi(\omega)|^2 = \mathscr{S}(\omega). \tag{12-51}$$

我们可将这些一般结果中的某些部分应用于许多小脉冲引起的噪声的特例. 此问题中的相关函数是式(12-22)中引入的 $\mu\lambda(\tau)$, 即

$$A(\tau) = \mu\int g(t)g(t+\tau)d\tau. \tag{12-52}$$

这意味着,功率函数(实际上称其为功率谱，因为它是按频率定义的)是

$$\begin{aligned}\mathscr{S}(\omega) &= \mu\int g(t)g(t+\tau)\exp(i\omega\tau)dt \\ &= \mu|\gamma(\omega)|^2,\end{aligned} \tag{12-53}$$

其中 $\gamma(\omega)$ 是脉冲函数 $g(t)$ 的傅里叶变换. 我们可以更直接地解释此问题的这个简单结果如下. 如果脉冲在时刻 t_i 发生，那么 $f(t) = \sum_i g(t-t_i)$, 其傅里叶变换是 $\phi(\omega)=$

$\sum_i \gamma(\omega)\exp(i\omega t_i)$. 这样，$\phi(\omega)$ 平方的平均值为

$$\langle|\phi(\omega)|^2\rangle = \left|\sum_{i,j} |\gamma(\omega)|^2 \exp[i\omega(t_i - t_j)]\right|. \quad (12\text{-}54)$$

但是,因为时刻 t_i 是随机的,并且 $i \neq j$ 时它与 t_j 无关，于是 $\exp[i\omega(t_i - t_j)]$ 的平均值等于零,所以全部 $i \neq j$ 的项都平均掉了，只剩下 $i \approx j$ 的项. 每一项是 $|\gamma(\omega)|^2$，并且它们共有 μT 项;因此 $|\phi(\omega)|^2$ 的每秒平均值是 $\mu|\gamma(\omega)|^2$.

在特殊情况下，特征函数可以由式(12-25)的白噪声特征来近似，此时函数 $A(t-t') = \delta(t-t')$ 乘以一个常数. 这意味着，$\mathscr{S}(\omega)$ 与 ω 无关，在所有频率处每单位频率区间的"功率"[每秒 $|\phi(\omega)|^2$ 平均]相同.

如果，不是给出几率分布 $f(t)$，而是直接给出其傅里叶变换式 $\phi(\omega)$，并且不是用 $k(t)$ 给出特征泛函，而是用其傅里叶变换式 $K(\omega)$

$$K(\omega) = \int k(t)\exp(-i\omega t)dt \quad (12\text{-}55)$$

那么,我们可以非常方便地描述这些分布. 使用这些函数,对应于式(12-43)噪声分布特征泛函是[直接把式(12-55)的逆变换式代入式(12-43)]

$$\Phi = \exp\left[-\frac{1}{2}\iint |K(\omega)|^2 \mathscr{S}(\omega)\frac{d\omega}{2\pi}\right]. \quad (12\text{-}56)$$

对应于式(12-26)的几率泛函是

$$p = \exp\left[-\frac{1}{2}\iint \frac{|K(\omega)|^2}{\mathscr{S}(\omega)}\frac{d\omega}{2\pi}\right]. \quad (12\text{-}57)$$

我们可以用下述方式非常直接地从式(12-56)推出式(12-57)的结果. 注意

$$\exp\left[i\int k(t)f(t)\,dt\right] = \exp\left[i\int K(\omega)\phi(\omega)\frac{d\omega}{2\pi}\right], \quad (12\text{-}58)$$

因而式(12-14)隐含着

$$p=\int \Phi \exp\left[-i\int K(\omega)\phi(\omega)\frac{d\omega}{2\pi}\right]\mathscr{D}K(\omega). \quad (12\text{-}59)$$

现在如果我们想像 ω 的可能值是分立的，其分开的间隔为无限小 Δ，那么式(12-56)和式(12-57)指数中的积分可以用黎曼和代替，路径积分变成

$$p=\prod_{\omega}\int \exp\left[-\frac{\Delta}{2}|K(\omega)|^2\mathscr{S}(\omega)+i\Delta K(\omega)\phi(\omega)\right]dK(\omega). \quad (12\text{-}60)$$

每个 ω 值的积分可以分别做出(用配方法)，得

$$\prod_{\omega}\exp\left[\frac{-\frac{\Delta}{2}|\phi(\omega)|^2}{\phi(\omega)}\right]. \quad (12\text{-}61)$$

乘在一起就得到式(12-57). 显然，在一个频率处发生的事与在另外频率处发生的事无关，而在频率 ω 处的信号强度 $\phi(\omega)$ 是高斯型分布，它的平均平方正比于 $\mathscr{S}(\omega)$.

12-6 布朗运动

一般来说，路径积分确实无助于解决其他方法不可能解决的问题. 尽管如此，那些与我们一道学习至此并且现在熟悉了路径积分的人们会发现，当将它应用于几率问题时，它的表达式的形式和逻辑都非常简单而直接.

例如，在布朗运动理论中，我们可以有一个线性系统，比如说；一个由起伏力 $f(t)$ 控制的阻尼谐振子. 设此振子的质量等于1，我们必须要解

$$\ddot{x}-\gamma\dot{x}+\omega_0 x=f(t), \quad (12\text{-}62)$$

其中 $x(t)$ 是振子的坐标. 如果不知道函数 $f(t)$，而只知道其

几率分布 $p_f[f(t)]$，那么各种响应 $x(t)$ 的几率分布 $p_x[x(t)]$ 如何？方程 (12-62) 将 x 与 f 联系起来了；即对应于每一个 $f(t)$ 有一个 $x(t)$. 因此，给定 x 的几率与对应 f 的几率相同，或

$$p_x[x(t)]\mathscr{D}x(t) = p_f[f(t)]\mathscr{D}f(t), \qquad (12-63)$$

其中 x 通过式 (12-62) 与 f 有关. 一般来说，我们必须非常小心地建立 $\mathscr{D}x(t)$ 与 $\mathscr{D}f(t)$ 之间的关系. 因为还有类似于"体积"元之间的系数行列式存在，但是当 f 与 x 是线性关系 (如上面那样)时，这个"系数行列式"是一个常数；于是，像通常进行路径积分时所做的那样，如果我们确信最终能归一化我们的答案，那么我们有

$$p_x[x(t)] = 常数\ p_f(\ddot{x} - \gamma\dot{x} + \omega_0 x), \qquad (12-64)$$

它给出一个形式解. 若 p_f 是高斯型的，则 p_x 也是，此时可以用许多方法解决问题，最明显的是用傅里叶级数方法，只要 ω_0^2 和 γ 与时间无关.

无论如何可以提出许多问题，用式 (12-64) 作为出发点可以解决或部分解决它们. 我们将考察一个特殊的例子. 一个快粒子穿过物质时，由于它在核旁经过，其速度有一些小而明确的改变. 穿过厚度 T 之后，它在距原点(其原来的直线路径延长) D 处出现并在偏转角 θ 方向上运动的几率多大? [见图 (12-1).]

我们假定，相互作用不会引起粒子的纵向速度的可测量到的损失，并且粒子所穿过的物质是均匀的，进而假设，θ 总是小的，粒子的运动是大量碰撞的结果，每一次碰撞影响不大. 我们假设，在无穷小厚度 dt 内碰撞的期待次数是 μ，而每次碰撞使粒子偏转的角是 Δ，它由几率分布 $p(\Delta)d\Delta$ 决定. 再假定，这个几率分布导致 Δ 的平均平方值由下式给出:

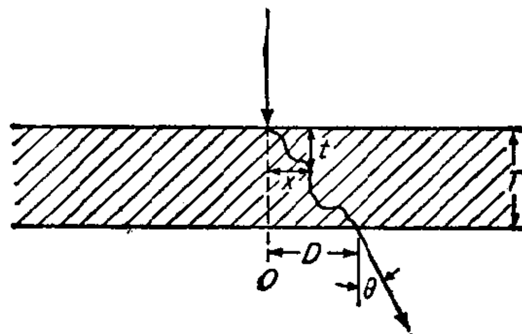


图 12-1 一个快粒子垂直入射到厚T的物质片上．由于与物质中大量原子核的相互作用，在通过厚度t(平行于原运动方向测量)之后，它偏离原来轨迹(延长线)x．最后，它在距O点(如果不偏转，它应该由此点出现)D处从片中出来，并且在与其原运动方向成θ角的方向上运动

$$\int_{-\infty}^{\infty} \Delta^2 p(\Delta) d\Delta = \sigma^2, \qquad (12\text{-}65)$$

并且我们将使用代换 $\mu\sigma^2 = R$.

我们将只限于注意射入二维平面的运动，此平面包含了粒子原来的路径，在与此垂直平面内的运动会遵以类似规则，并且可以认为两个平面内的运动互相无关．将用t度量穿进物质片的深度，用θ表示在我们所考虑的平面内运动的瞬时方向，用x度量粒子偏离其原运动路径延长线的位置，如图12-1 所示．这些参数之间的关系是 $dx = \theta dt$，即 $\dot{x} = \theta$.

假设偏角θ突然出现，于是 $\dot{\theta} = f(t)$，式中f是一组随机间隔开的δ函数，具有随机的高度．这意味着 $\ddot{x} = f(t)$，并且 $p_f[f(t)]$ 的特征泛函是

$$\Phi = \exp\left(-\mu\int\{1 - W[k(s)]\}ds\right), \qquad (12\text{-}66)$$

其中

$$W[\omega] = \int p(\Delta)\exp(i\omega\Delta)d\Delta. \qquad (12\text{-}67)$$

注意，已经设Δ的平均值是零，也假定偏转本身很小．现在如果展开 $G(\omega) = \exp(i\omega\Delta)$,

$$W[\omega] = \int p(\Delta)\left(1 + i\,\omega\Delta - \frac{\omega^2}{2}\Delta^2 + \cdots\right)d\Delta,$$

(12-68)

并只使用Δ的二阶项，得到 $W[\omega] = 1 - \omega^2\sigma^2/2$，那么有

$$\Phi = \exp\left(-\frac{1}{2}R\int[k(s)]^2 ds\right). \qquad (12\text{-}69)$$

这又隐含着

$$p_f[f(t)] = \exp\left(-\frac{1}{2}R\int[f(t)]^2\,dt\right). \qquad (12\text{-}70)$$

因此，

$$p_x[x(t)] = 常数\ \exp\left\{-\frac{1}{2R}\int_0^T[\ddot{x}(t)]^2 dt\right\}. \qquad (12\text{-}71)$$

我们希望求出几率分布 $p(D,\theta)$，在假设粒子进入时的初始条件为 $x(0)=0$ 和 $\dot{x}(0)=0$ 的前提下，$p(D,\theta)$ 会给出粒子在位移 D 处出现、并以偏角 θ 运动的几率. 我们不去注意粒子在物质内部的确切路径，而只注意在 $x(T)=D$ 和 $\dot{x}(T)=\theta$ 条件下出现的粒子. 这样，我们把这个几率分布用对全部路径的积分表示为

$$p(D,\theta) = \int\exp\left(-\frac{1}{2R}\int_0^T\ddot{x}^2dt\right)\mathscr{D}x(t), \qquad (12\text{-}72)$$

其中已假定此积分包含的路径满足端点条件. 用节 3-5 的方法可以完成这个积分. 此积分是高斯型的，并且在下述路径上它变为一个极值：

$$\ddddot{x}(t) = 0. \qquad (12\text{-}73)$$

此方程的满足我们所假设的边界条件的解是

$$x(t) = (3D - \theta T)\left(\frac{t}{T}\right)^2 + (\theta T - 2D)\left(\frac{t}{T}\right)^3.$$

(12-74)

在式(12-72)指数函数的被积函数中使用这个路径，我们发

现，

$$\frac{1}{2R}\int_0^T \ddot{x}\,dt = \frac{6}{RT^3}\left(D-\frac{\theta T}{2}\right)^2+\frac{\theta^2}{2RT}, \quad (12\text{-}75)$$

这意味着，我们所求的几率分布是

$$p(D,\theta) = 常数$$

$$\cdot \exp\left[-\frac{6}{RT^3}\left(D-\frac{\theta T}{2}\right)^2-\frac{\theta^2}{2RT}\right]. \quad (12\text{-}76)$$

在一些实际情况中，我们实在可以不注意粒子偏离我们所规定的原点的精确线性距离，但是得注意粒子离开物质片时的偏角. 给定了全面的分布函数式(12-76)，要想求只对角度的分布函数是简单的，只要将式(12-76)对所有D值积分. 其结果是 $\exp(-\theta^2/2RT)$. 这正是所期望的结果，因为我们已经假设，偏角的均方值(应该如所要求的那样)在单位厚度中为R，所以对应于总厚度T的这个值应是RT.

下面假定我们只注意在特定角θ方向上运动的粒子，并且考虑那些粒子中出现位置为D的粒子分布函数. 我们发现，在$D=\theta T/2$处几率分布有极大值. 如果要求最终偏角θ以平滑方式成为厚度的线性函数，从零开始直到其最后的值，那么$D=\theta T/2$应是所期待的位置. 在此情况下，穿过物质片偏角的平均值是$\theta/2$.

问题 12-2 证明，几率函数 $P(D,\theta)dDd\theta$ 所要求的归一化常数是

$$常数=\sqrt{\frac{6}{\pi RT^3}}\sqrt{\frac{1}{2\pi RT}}. \quad (12\text{-}77)$$

12-7 量子力学

在这一节和下几节，我们希望考察如何系统地阐述量子力学中的统计问题. 量子力学从本性上就涉及几率，因为甚

至一个已知状态，也隐含着在其他态中发现它的几率。除此之外，还可能有许多外在的不确定性。例如，我们可能并不确切知道一个状态，而可能只知道此状态有一定几率是这样、又有一定几率是那样。这种情形类似于一种经典力学情形，其中不知道初始条件，而只知道有一个初始几率分布条件。我们已经处理了统计力学的这类情况(参看第十章)，不过那是非常特殊的情形，其中能量为 E 的状态具有几率 $\exp(-E/kt)$。本节我们将处理更一般的问题.

在给定外势 V_t 的条件下，我们能再一次得到量子力学系统的性质，但是若此势是不确定的，只有一个几率分布 $P[V(t)]\mathscr{D}V(t)$，我们能说些什么呢？我们是否需要对每个 $V(t)$ 去解决问题，然后再平均，是否有某种办法能在 $V(t)$ 取平均之后把解决问题的公式写出来？(我们希望有这种办法，因为常有这种情形，与在广泛的条件范围内寻找原始问题的一般解比较起来，取平均之后解统计问题事实上要容易得多.) 本节我们将找出这种公式。然后，我们将继续讨论受扰动量子力学系统的情形，此扰动不仅来自经典系统，而且也来自其他量子力学系统，后者本身也有统计不确定性.

本章的主要目的是表明，这些和另一些问题的公式怎样写出。我们将不详细处理解决特殊问题的方法。描述它们仅仅是为了帮助我们理解所要达到的一般公式.

首先，我们希望讨论量子力学系统中与布朗运动类似的运动。即我们将假设，一个量子力学系统的未受扰动作用量是 $S(q)$，在一个外势 $V(t)$ 影响下，它的作用量变成[1)]

$$S_V(q) = S(q) + \int q(t)V(t)dt. \qquad (12\text{-}78)$$

1) 我们这里的全部工作都假定只有一个坐标 q. 但任何人都可以立即推广到几个坐标 q_i 的情况(于是 V 是一组势 V_i)，也可以推广到作用量里 V_i 的系数不是简单的 q，而是某个更复杂的算符的情形.

如果我们问：系统在某初始时刻 t_i 从位置 $q(t_i)=q_i$ 出发，于终了时刻 t_f 到达位置 q_f 的几率是什么？那么，答案是几率幅的平方 $|K(q_f,t_f;q_i,t_i)|^2$. 或者，若我们再指定初始状态是用波函数 $\phi(q)$ 描述的态，终态是用波函数 $x(q)$ 描述的态，则从 ϕ 跃迁到 x 的几率是

$$
\begin{aligned}
P[x(q);\phi(q)] = \Big|\iint x^*(q_f)K(q_f,t_f;q_i,t_i) \\
\cdot \phi(q_i)dq_f dq_i\Big|^2 = \iiiint x^*(q_f)x(q'_f) \\
\cdot K(q_f,t_f;q_i,t_i)K^*(q'_f,t_f;q'_i,t_i) \\
\cdot \phi(q_i)\phi^*(q'_i)dq_i dq'_i dq_f dq'_f \qquad (12\text{-}79)
\end{aligned}
$$

显然，只要我们可以求出

$$
K(q_f,t_f;q_i,t_i)K^*(q'_f,t_f;q'_i,t_i), \qquad (12\text{-}80)
$$

则所有式(12-79)一类问题都可以求解. 式(12-80)中第一个因子包含了路径积分 $\int \exp\{iS[q(t)]\}\mathscr{D}q(t)$，而第二个复共扼因子[1]是 $\int \exp\{-iS[q(t)]\}\mathscr{D}q(t)$. 每个积分的路径具有合理的端点. 在写出式(12-80)的乘积时，我们把第二个积分中的路径变量记做 $q'(t)$，并且可以把式(12-80)表示为**双重路径积分**：

$$
\iint \exp\{iS[q(t)]-iS[q'(t)]\}\mathscr{D}q(t)\mathscr{D}q'(t). \qquad (12\text{-}81)
$$

把此积分对各个端点求和便得所求之几率.

如果有势 V 作用，则应该在式(12-81)中用 S_V 代替 S，而此表达式变成:

---

1) 我们假定，$S[q(t)]$ 是实的，并且此处我们的单位是定义得使 $\hbar=1$，像第十一章那样.

$$\iint \exp\left\{iS[q(t)] - iS[q'(t)] + i\int q(t)V(t)\,dt\right.$$

$$\left. - i\int q'(t)V(t)\,dt\right\}\mathscr{D}q(t)\mathscr{D}q'(t). \quad (12\text{-}82)$$

不过现在假定势只是按几率意义为已知的，即我们只知道势为 $V(t)$ 的几率是 $P_V[V(t)]\mathscr{D}V(t)$. 于是要计算从 ϕ 到 x 的几率，就要先对每个 $V(t)$ 计算式(12-79)，再对所有 $V(t)$ 取平均，取平均中，每个 $V(t)$ 有权重 $P_V[V(t)]\mathscr{D}V(t)$. 这样，得

$$P(\phi \to x) = \iiiint x^*(q_f)x(q'_f)J(q_f, q'_f; q_i, q'_i)$$

$$\times \phi(q_i)\phi^*(q'_i)\,dq_i\,dq'_i\,dq_f\,dq'_f \quad (12\text{-}83)$$

其中 J 是式(12-82)对所有 $V(t)$ 按权重 $P_V[V(t)]\mathscr{D}V(t)$ 平均的结果；即

$$J = \iiint \exp\left\{iS[q(t)] - iS[q'(t)]\right.$$

$$\left. + i\int [q(t) - q'(t)]V(t)\,dt\right\}$$

$$\cdot P_V[V(t)]\mathscr{D}q(t)\mathscr{D}q'(t)\mathscr{D}V(t), \quad (12\text{-}84)$$

其中积分是在合理的端点 $q(t_i) = q_i$. $q'(t) = q'_i$, $q(t_f) = q_f$, $q'(t_f) = q'_f$ 之间进行的. 实际上，这种先选择端点，再按照取决于问题的波函数分布对各个端点值进行积分，就是 J 对于不同端点条件的和，以后我们不再考虑这一点，在讨论 J 时似乎已经有了几率一样，而让读者记住，这里还有一点工作没做完. 这样，我们就可以集中精力于主要特点，即计算一个双重路径积分，它是计算 J 所必须的.

用这种形式，我们可以清楚地算出对 $V(t)$ 的积分，并且看出，为了找到平均以后的几率，我们必需计算下列双重路径积分：

$$J=\iint \exp\{iS[q(t)]-iS[q'(t)]\}\Phi[q(t)-q'(t)]$$
$$\cdot \mathscr{D}q(t)\mathscr{D}q'(t) \tag{12-85}$$

其中 $\phi[k(t)]$ 是属于几率分布 P_V 的生成泛函，于是

$$\Phi[k(t)]=\int \exp\left[i\int k(t)V(t)dt\right]$$
$$\cdot P_V[V(t)]\mathscr{D}V(t). \tag{12-86}$$

这样，式(12-85)回答了我们的问题：把答案表示成平均以后成立的形式。它包括计算上述双重路径积分。当然，如何求它是另一个问题，不过本书所讨论的一些方法可能是有用的。在这两节，我们只讨论如何把各种问题明确表述出来。

作为应用式(12-85)的一个例子，设 $V(t)$ 是高斯噪声，其平均值为零，特征函数为 $A(t, t')$，如式(12-46)中一样。我们必须计算

$$J=\iint \exp\left\{iS[q(t)]-iS[q'(t)]-\frac{1}{2}\right.$$
$$\left.\cdot\iint[q(t)-q'(t)][q(t')-q'(t')]A(t, t')dt\,dt'\right\}$$
$$\cdot \mathscr{D}q(t)\mathscr{D}q'(t). \tag{12-87}$$

由于至少在这个新的因子中，q 和 q' 只呈现二次项，因此以前对二次型讨论过的某些方法可能有用。当然，如果 $S(q)$ 本身是二次型，对应于谐振子，那么，用节 3-5 的方法可以精确求出这个路径积分。

12-8 影响泛函

现在我们希望讨论某量子力学系统的性质，其广义坐标

记为 q，它与另一系统相互作用，后者坐标记为 Q[1]. 我们假设，要作的全部测量都只对系统 q 进行，而对系统 Q 不进行任何直接测量. 例如，我们可能关心，原子因为位于电磁场中并且可能辐射而引起的各种跃迁是如何进行的. 我们只打算研究原子，而不直接测量由其发射的光. 这样，q 是原子坐标，而 Q 是场坐标. 如果我们用另一种方式研究它、即如果我们只观察与原子有关的光(发射、吸收或散射)，而全不探求直接涉及原子变量的任何量，那么，我们也可以用现在的分析，只要让 Q 为原子的坐标，而让 q 为电磁场坐标. 例如，若我们要研究光折射率的理论，则 q 仍是场变量，而 Q 是光所通过那块物质的变量. 再举另一个例子，设我们要研究的是晶体中的电子(或液体中的离子)的性质，测量分析只直接涉及电荷的位置，而不管晶体材料. 例如，我们可能想了解在某种环境中产生的电流(电子速度)，但是不打算考虑所产生的声子数目的相互关系. 这样，q 是电子坐标，而 Q 是晶体物质的所有其他坐标.

令 $S[q(t)]$ 是系统 q 的作用量；$S_0[Q(t)]$ 是只有环境系统时的作用量；$S_i[q(t),Q(t)]$ 是环境系统 Q 和所关心的系统 q 之间相互作用的作用量. 联合系统的作用量是 $S[q(t)]+S_0[Q(t)]+S_i[q(t),Q(t)]$，可以从双重路径积分计算出涉及联合系统的任何事件的几率. 这个双重路径积分是式(12-81)的一个明显的推广形式，现在把它写为

$$J=\iint \exp(i\{S[q(t)]-S[q'(t)]+S_{\text{int}}[q(t),Q(t)]$$
$$-S_{\text{int}}[q'(t),Q'(t)]+S_0[Q(t)]-S_0[Q'(t)]\})$$
$$\cdot \mathscr{D}q(t)\mathscr{D}Q(t)\mathscr{D}q'(t)\mathscr{D}Q'(t). \qquad (12\text{-}88)$$

1) Q 代表任意数目的坐标，一般地，这另一个系统可能非常复杂. 我们将只用一个变量 Q，但这样作法基本上不影响一般性.

但是，如果对 Q 我们不需要测量，只需要研究与 $q(t)$ 的关系，那么，我们可以把答案的形式写为

$$J=\iint \exp\{iS[q(t)]-iS[q'(t)]\}F[q(t),q'(t)]\cdot\mathscr{D}q(t)\mathscr{D}q'(t), \quad (12\text{-}89)$$

其中泛函 $F[q(t),q'(t)]$ 我们称为影响泛函．它是两个函数 $q(t)$ 和 $q'(t)$ 的泛函，对于这个具体问题，它由下式给出：

$$F[q(t),q'(t)]=\sum_f\iint \exp\{iS_0[Q(t)]-iS_0[Q'(t)]+iS_{\text{int}}[q(t),Q(t)]-iS_{\text{int}}[q'(t),Q'(t)]\}\cdot\mathscr{D}Q(t)\mathscr{D}Q'(t). \quad (12\text{-}90)$$

对 f 求和意味着我们对 Q 的所有可能终态求和；因为我们对 Q 不进行任何测量，环境的所有终态都是可能的．因此，我们必须把所有几率［即式(12-88)中的 J 函数］加在一起．例如，在坐标表象中，$\sum_f$ 就意味着，在我们不再关心相互作用之后的某一终了时刻 t_f，我们必须取 $Q(t_f)=Q'(t_f)=Q_f$，并对所有的 Q_f 积分．

总的来说，可以用类似于式(12-89)中的双重路径积分来讨论一个系统在任何环境中的性质，该式中的 F 是环境的一种性质，也就是环境对系统的"影响"．它综合了所有与 $q(t)$ 有关的环境．只要它们恰好导致相同的泛函 F，则在物理上可以用完全不同的方式构成两种可能的不同的环境条件(如 A 和 B)．于是就系统 q 的性质来说，它们是不可区分的．

这个 F 有点类似于在按经典方式分离相互作用系统性质时所使用的"外力"．只要我们假定知道了环境所产生的力(作为时间的函数)，我们就可以只分析 q 的运动．这些只涉

及 q 的牛顿运动方程与式(12-89)大致相似，而式(12-90)则对应于计算给定环境所产生的力. 对 q 产生同样力的两个不同环境是等价的. 实际上，这种类似只是近似的，因为 F 包括了环境的全部影响，其中还有由于 q 的反作用引起的环境性质变化. 在经典类似中，F 应该对应于：不仅知道力是时间的什么函数，而且知道对于物体的每个可能的运动 $q(t)$ 力应该是什么样. 当然，对于给定的环境系统，力一般与 $q(t)$ 的运动有关，因为环境系统要受到它本身与所讨论的系统 q 的相互作用的影响.

因此，导致我们去研究影响泛函的性质. 我们将只列出几条规则，并给出它们是如何推出的某些有关提示.

规则 1.

$$F[q(t),q'(t)]^* = F[q'(t),q(t)], \qquad (12\text{-}91)$$

其中星号的意义是复共轭.

规则 2. 如果当 t 大于某个值 a 时，令自变函数 $q(t)$ 和 $q'(t)$ 相等，则当 $t > a$ 时，F 与 $q(t)$ 的实际值无关.

规则 3. 如果 F_i 是特定环境 i 的影响泛函，但实际是什么环境我们并不知道，只知道环境 i 的几率是 ω_i，则等效(对于一切几率计算来说)影响泛函是

$$F = \sum_i \omega_i F_i. \qquad (12\text{-}92)$$

规则 4. 如果系统 q 同时与两个外部系统 A 和 B 相互作用，A 和 B 之间没有直接相互作用，并且在初始条件里它们之间没有关系，那么

$$F = F_A \cdot F_B, \qquad (12\text{-}93)$$

其中 F_A 是 A 单独与 q 相互作用时的影响泛函，而 F_B 是 B 单独与 q 相互作用时的影响泛函.

规则 5. 如果影响泛函 F 可以用下式相当好地近似：

$$F = \exp\left\{i\int[q(t) - q'(t)]V(t)\,dt\right\}, \quad (12\text{-}94)$$

则系统 q 的性质像是处在经典势 $V(t)$ 作用下,其相互作用作用量为 $\int q(t)V(t)\,dt$. 若它有形式 $F(q, q') = \Phi[q(t) - q'(t)]$, 式中 $\Phi[k(t)]$ 是任何泛函,则此环境等价于一经典环境,不过势 $V(t)$ 是不定的. [Φ 是 $V(t)$ 的分布的特征泛函.]

显然,直接从式(12-90)就得到规则1. 这个表达式也能解释规则2,不过要用远为精细的方式. 注意,对于有任何确定作用量 $S_a(Q)$ 和任何给定初始态的任何系统,都有

$$\sum_f \iint \exp\{iS_a[Q(t)] - iS_a[Q'(t)]\} \cdot \mathscr{D}Q(t)\mathscr{D}Q'(t) = 1. \quad (12\text{-}95)$$

这是因为由式(4-37),上述积分并对终态求和 $\sum_f$ 所得结果等价于

$$\int K(Q_f, t_f; Q_i, t_i)K^*(Q_f, t_f; Q'_i, t_i)\mathscr{D}Q_f = \delta(Q_i - Q'_i). \quad (12\text{-}96)$$

于是,若初态波函数是 $\phi(Q_i)$, 则像式(12-79)中所做的那样,我们应乘以 $\phi(Q_i)\phi^*(Q_i)$ 再积分,得

$$\int \phi(Q_i)\phi^*(Q'_i)\delta(Q_i - Q'_i)dQ_i dQ'_i = \int |\phi(Q)|^2 dQ = 1. \quad (12\text{-}97)$$

现在注意,如果在式(12-90)中,对于一个已知的在全部时间内都固定的 $q(t)$, 我们令 $q'(t) = q(t)$, 则我们有像式(12-95)那样的表达式,其中等效(并且是确定的)作用量是

$$S_a[Q(t)] = S_0[Q(t)] + S_{\text{int}}[q(t), Q(t)]$$

以及

$$S_a[Q'(t)] = S_0[Q'(t)] + S_{\text{int}}[q(t), Q'(t)],$$

正如所求，只要 $q'(t) = q(t)$. 所以 $F[q(t), q(t)] = 1$.

在时间间隔 $a \leqslant t \leqslant t_f$ 内做同样论述，使用与式(12-96)类似的关系(不过要用 a、Q_a 替换 t_i、Q_i)表明，若当 $t > a$ 时 $q(t) = q'(t)$，则当 $t > a$ 时 F 对 $q(t)$ 的依赖关系消失，因为当 $t > a$ 时，式(12-96)右边与 $q(t)$ 无关.

规则3是下述事实的明显结果，即几率由各个环境的 J 相加之后的结果确定.

规则4的条件意味着，进入式(12-90)的作用量是 $S_{0A}[Q_A(t)] + S_{\text{int}A}[q(t), Q_A(t)] + S_{0B}[Q_B(t)] + S_{\text{int}B} \times [q(t), Q_B(t)]$，并且只要初态本身是波函数的乘积，和的指数就变成了乘积，积分 F 也变成了乘积. 弄清楚这些，由式(12-90)显然可得到规则4.

规则5不过是式(12-82)和式(12-85)中所表示结果的文字叙述.

这些是影响泛函的一些一般性质. 应用它们的计算涉及作出适用于式(12-89)的路径积分的各种各样的方法. 我们将讨论某些重要的影响泛函来结束这一节.

正因为高斯几率分布和高斯噪声分布是简单的又是重要的，所以高斯影响泛函也是特别重要的，所谓高斯影响泛函是指它与 $q(t)$，$q'(t)$ 的关系是二次型的指数.

首先，如果环境是一组处于其基态(或在一给定的温度)的谐振子，它们与所研究的系统 q 线性耦合，那么计算式(12-90)表明，F 是高斯型的. 而高斯影响泛函，也象高斯几率一样，在相当广泛的一类情况中是好的近似，即在那些情况中，这种效应是非常大量的影响产生的，而其中每个效应又

很小．例如，考虑一个原子，它与环境气体中大量原子的每一个都有很弱的相互作用．一个原子 A 的影响非常小，因此，其影响泛函 F_A 与 1 只稍有差别．然而，援引规则 4，完整的 F 是许多这种因子的乘积，它变成（几乎）每个小贡献之和的指数．把这个贡献展开到每个原子的相互作用的一阶和二阶，便导致高斯型影响泛函．

这个结论的一个应用是，置于空腔谐振器中的一块金属，它对谐振器的作用可用一个阻抗函数以一种简单线性可加的方式表示，虽然金属中的大量电子的性能是十分复杂的．金属（Q）对空腔谐振器（q）的影响泛函几乎是高斯型，按这种近似，这个金属等价于某一组谐振子，它们应产生同样的影响泛函．

仅包含 $q(t)$ 和 $q'(t)$ 一次项的最普遍的指数泛函是

$$F[q(t), q'(t)] = \exp\left[i\int q(t)V(t)\,dt - i\int q'(t)U(t)\,dt\right], \quad (12\text{-}98)$$

其中 $V(t)$ 和 $U(t)$ 是任意复函数．然而，如果上式是影响泛函，那么，这两个函数必须满足上述五个规则的条件．规则 1 要求 $U(t) = V^*(t)$，规则 2 要求 $U(t) = V(t)$，因此，U 和 V 相等，并且 V 是实的．这样，根据规则 5．最一般的线性泛函等价于经典外势作用量．

不需要进一步讨论这个简单情形；因为只要把 $q(t)V(t)$ 加到无扰动问题的哈密顿量中，就完全可以分析它了．如果指数中二次项和线性项都有，那么这个线性项可以作为因子提出来．这样，通过规则 4 我们可以说，它是一个经典势加上一个纯二次项的泛函的效应．

仅包含自变量二次项的最普遍指数泛函形式为

$$F[q(t), q'(t)] = \exp\left\{-\iint^{t}[\alpha(t,t')q(t)q(t') + \beta(t,t')q'(t)q'(t') + \gamma(t,t')q(t)q'(t') + \delta(t,t')q'(t)q(t')]\,dt\,dt'\right\}, \tag{12-99}$$

其中 $\alpha,\beta,\gamma,\delta$ 是任意复函数[1]. 对 t 和 t' 的积分遍及全部有关的时间区域,不过我们总是取 $t > t'$. 当然,这样做并不损失一般性,但却便于以后的分析. 为了使它成为令人满意的影响泛函,根据规则 1,我们必须有

$$\beta(t,t') = \alpha^*(t,t') \tag{12-100}$$

和

$$\gamma(t,t') = \delta^*(t,t'). \tag{12-101}$$

规则 2 给了我们大量信息. 当 $t > a$ 时,令 $q(t) = q'(t)$,并假定 $t > a$ 和 $t' < a$,表达式[它是式(12-99)中积分的一部分]为

$$\iint_{a}^{a}[\alpha(t,t')q(t)q(t') + \beta(t,t')q(t)q'(t') + \gamma(t,t')q(t)q'(t') + \delta(t,t')q(t)q(t')]\,dt\,dt', \tag{12-102}$$

当 $t > a$,以及对于任意函数 $q(t')$,它必然与 $q(t)$ 无关,而当 $t' < a$ 时,与 $q'(t')$ 无关. 这要求(只要 $t > a$, $t' < a$)有

$$\delta(t,t') = -\alpha(t,t'), \quad \gamma(t,t') = -\beta(t,t'). \tag{12-103}$$

但是因为 a 是任意的,所以式(12-103)必然对所有的 t 和 t' 成立(仍然有限制 $t > t'$).

所以最一般的高斯影响泛函只与一个复函数 $\alpha(t,t')$ 有关,其形式为

---

1) 只有 $t>t'$ 时,这些函数才有定义.

$$\exp\left\{-\iint^{t}[q(t)-q'(t)][q(t')\alpha(t,t')-q'(t')\alpha^{*}(t,t')]dt'dt\right\}. \tag{12-104}$$

在 $\alpha(t,t')$ 是实函数[比如说是 $A(t,t')$]的情形下，此泛函等价于式(12-87)的指数部分，并且我们得到类似于经典噪声微扰的情形. 一般在量子力学中，α 是复的. 一个重要的特殊情形是

$$\alpha(t,t')=\alpha(t-t'),$$

它只取决于时间差 $t-t'$. 于是我们处理的环境系统是平均性质与绝对时间无关的系统.

为了帮助理解式(12-104)的某些性质,我们将寻找，在 α 非常小的情况下，q 系统在时间间隔 T 内从能级跃迁到另外某一正交能级 m 的几率，于是我们可以使用微扰论. 展开式(12-104)中的 F,首项是1,由于状态是正交的,它不给出任何结果. 下一项是 α 的线性项，它有四部分. 其中之一是 $-\iint^{t}\alpha(t,t')q(t)q(t')dt'dt$. 把它作为 F 代入式(12-89),并按式(12-83),令 $\phi=\phi_n$ 而 $x=\phi_m$,计算出这个结果,则可以看出，对 $\mathscr{D}q(t)$ 和 $\mathscr{D}q'(t)$ 的积分是两个因子的乘积. 因子之一是对 $\mathscr{D}q(t)$ 积分,包含

$$\int\exp(iS[q])\left[-\iint^{t}\alpha(t,t')q(t)q(t')dt'dt\right]\mathscr{D}q(t),$$

它是跃迁元(参看第四章)

$$_m\left\langle-\iint^{t}\alpha(t,t')q(t)q(t')dt'dt\right\rangle_n=-\iint^{t}{}_m\langle q(t)q(t')\rangle_n\alpha(t,t')dt'dt. \tag{12-105}$$

对 $\mathscr{D}q'$ 的积分恰是 $\int\exp\{iS[q]\}\mathscr{D}q'$，它是跃迁元 $_m\langle1\rangle_n$

的复共轭．用类似方式分析其他项，总跃迁几率是

$$P(n \to m) = \iint^{t} [-\alpha(t,t')_m\langle q(t)\, q(t')\rangle_{nm}\langle 1\rangle_n^* - \alpha^*(t,t')_m\langle 1\rangle_{nm}\langle q(t)\, q(t')\rangle_n^* + \alpha^*(t,t')_m\langle q(t)\rangle_{nm}\langle q(t')\rangle_n^* + \alpha(t,t')_m\langle q(t)\rangle_{nm}^*\langle q(t)'\rangle_n]\,dt'\,dt. \tag{12-106}$$

如果m和n是正交的，${}_m\langle 1\rangle_n = 0$．如果$S[q]$来自对应状态$k$有能级$E_k$的常哈密顿量，那么有

$${}_m\langle q(t)\rangle_n = q_{mn}\exp[-i(E_m - E_n)t]. \tag{12-107}$$

式(12-106)只剩下最后两项，并且它们互为复共轭，于是

$$P(n \to m) = 2\mathrm{R.P.}\iint^{t} \alpha(t, t')\exp[-i(E_m - E_n) \cdot (t - t')]\,dt'\,dt. \tag{12-108}$$

问题 12-3 对于 $m = n$，证明 $P(m \to m) = 1 - \sum_n P(m \to n)$ 正如几率守恒所要求的一样．

在时间均匀环境的情形，$\alpha(t, t') = \alpha(t - t')$．若我们定义傅里叶变换

$$a(\nu) = \int_0^{\infty} \alpha(\tau)e^{-\nu\tau}d\tau. \tag{12-109}$$

[对于$t < 0$，$\alpha(t)$没有定义．]因为式(12-108)中的$P(n \to m)$正比于积分所延展的时间间隔，所以我们可以定义每秒跃迁率，并找到跃迁几率为

$$\text{每秒 } P(n \to m) = 2a_R(Em - E_n)|q_{nm}|^2, \tag{12-110}$$

其中我们已经把$a(\nu)$分成实部和虚部：

$$a(\nu) = a_R(\nu) + ia_I(\nu). \tag{12-111}$$

我们可以看到，对于高斯噪声影响下的经典势的扰动，$\alpha(\tau)$是实的[参看式(12-87)]，而$a(\nu)$的实部是在式(12-

32）中所定义的噪声的功率谱函数．于是，对这种经典噪声系统，

$$a_R(\nu) = a_R(\nu), \tag{12-112}$$

用一级微扰，有

$$n \to m \text{ 的跃迁率} = m \to n \text{ 的跃迁率}, \tag{12-113}$$

并且这两个跃迁率都正比于在此跃迁频率处的功率 $P(\omega)$．于是，经典势引起向上跃迁几率等于它引起向下跃迁的几率．

另一个有意思的例子是环境不能以任何合理的几率供给能量的情况．例如，可能环境开始处于基态，或处于绝对零度．我们将称这种环境为“冷”环境．对于这种情况，系统 q 跃迁到能量较高（$E_m > E_n$）的状态是不大可能的．因此，对这些冷环境系统，

$$a_R(\nu) = 0 \qquad \text{当 } \nu > 0, \tag{12-114}$$

用一级微扰，有

$$\text{当 } E_m > E_n \qquad n \to m \text{ 的跃迁率} = 0. \tag{12-115}$$

因为任何 $a(\nu)$ 都可以写成一个和，即式（12-112）中表示的类型加上式（12-114）表示的类型，所以容易看出，任何时间无关的高斯泛函等价于一个系统，此系统处于某冷环境中，受到高斯表达式描述的起伏经典势的作用．这个结论来源于规则 4 以及下述事实，即任何两个高斯型函数的乘积也是高斯型函数．如果一个环境对系统的相互作用以式（12-87）中的方式表示成 $A_1(t, t')$，而另一个环境的相互作用表示成 $A_2(t, t')$，那么在总的高斯型泛函中，总的相互作用项是 $A_1 + A_2$．

12-9 谐振子的影响泛函

下面我们给出一个例子，用以表明，对于由一个谐振子

组成的环境，如何由式(12-90)得出 F. 谐振子坐标为 Q，处于基态，通过相互作用 $S_{\text{int}}(q, Q) = C\int q(t)\, Q(t)\, dt$ 与 q 线性耦合. 假设，此振子的质量为 1，频率为 ω，于是

$$S(Q) = \frac{1}{2}\int [\dot{Q}(t)^2 + \omega^2 Q(t)^2] dt. \tag{12-116}$$

所以

$$\begin{aligned} F[q(t), q'(t)] = \sum_m \iint \exp\left\{i\int\left[\frac{1}{2}\dot{Q}(t)^2\right.\right. \\ \left.\left. + \frac{1}{2}\omega^2 Q(t)^2 + Cq(t)Q(t)\right]dt\right\} \\ \cdot \exp\left\{-i\int\left[\frac{1}{2}\dot{Q}'(t)^2\right.\right. \\ \left.\left. + \frac{1}{2}\omega^2 Q'(t)^2 + Cq'(t)Q'(t)\right]dt\right\} \\ \cdot \mathscr{D}Q(t)\mathscr{D}Q'(t), \end{aligned} \tag{12-117}$$

其中 m 是终态，而初态是基态. 显然，对 Q 的积分是高斯型的. 事实上，我们曾经做过它，因为它正好是节 8-9 对于受迫谐振子得到的跃迁几率幅 G_{m0}. 当时记为 $\gamma(t)$ 的力函数现在是 $Cq(t)$[1]. 因此，当 $n = 0$ 时，式(8-145)给出

1) 读者也可以把式(12-117)看成

$$F[q(t), q'(t)] = \int dQ_f K(Q_f, t_f; Q_i, t_i) K'^*(Q_f, t_f; Q'_i, t_i) \times \phi_0(Q_i)\phi_0^*(Q'_i) dQ_i dQ'_i,$$

其中 K 是 $f(t) = Cq(t)$ 时的受迫谐振子的传播子[式(3-66)]，K' 则是 $f(t) = Cq'(t)$ 时的. $\phi_0(Q)$ 是振子基态波函数. 于是所有变量 Q_i, Q'_i, Q_f 都以一种简单的高斯形式出现，并可直接积分. 这样，我们会发现它很容易用于有限温度的情形. 这时状态 n 是初态，其几率正比于 $\exp(-\beta E_n)$，因此按照规则 3，由上式得到 F，不过波函数 $\phi_0(Q_i)\phi_0^*(Q')$ 要替换为

$$\text{常数} \sum_n \phi_n(Q_i)\phi_n^*(Q'_i)\exp(-\beta E_n),$$

即由问题 10-1 中得出的密度矩阵 $\rho(Q_i, Q'_i)$ 来代替. 这个积分也是高斯型的.

$$G_{m0} = (m!)^{-1/2}(i\beta^*)^m G_{00}, \qquad (12\text{-}118)$$

其中 G_{00} 由式 (8-138) 给出，而在式 (8-143) 中用 $Cq(t)$ 代替 γ 给出 β^*. 同样,对 Q' 的积分是一个类似表示的复共轭，不过这次是用 $Cq'(t)$ 代替 $\gamma(t)$. 我们用一撇来区别这个代换所得的值. 于是,在式 (12-117) 中,对终态求和,给出

$$\begin{aligned} F(q,q') &= \sum_m G_{m0}\, G'^*_{m0} \\ &= \sum_m (m!)^{-1/2}(i\beta^*)^m G_{00}(m!)^{-1/2} \\ &\quad \cdot (-i\beta')^m G'_{00} = G_{00}G'_{00}\exp(\beta^*\beta'). \end{aligned} \qquad (12\text{-}119)$$

正如所期望的那样,由式 (8-138) 和 (8-143) 的代换,得到式 (12-104) 形式的 F，不过其中

$$\alpha(t,t') = \frac{C^2}{2\omega}\exp[-i\omega(t-t')]. \qquad (12\text{-}120)$$

例如，式 (12-104) 中的 qq' 项直接来源于指数中的 $\beta^*\beta'$，因为按式 (8-143)，这个乘积是

$$\begin{aligned} &\frac{C^2}{2\omega}\left[\int q(t)\,e^{i\omega t}\,dt\right]\left[\int q'(t)\,e^{-i\omega t}\,dt\right] \\ &= \frac{C^2}{2\omega}\iint^t [q(t)\,q'(t')e^{i\omega(t-t')} \\ &\quad + q'(t)\,q(t')e^{-i\omega(t-t')}]\,dt'\,dt. \end{aligned} \qquad (12\text{-}121)$$

因此，式 (12-109) 中定义的量 $a(\nu)$ 是[参看式 (5-17) 和附录]

$$\begin{aligned} a(\nu) = \frac{C^2}{2\omega}\int_0^\infty e^{-i\omega t-i\nu t}\,dt &= \frac{C^2}{2\omega}\left[-i\text{P.P.}\,\frac{1}{\omega+\nu}\right. \\ &\quad \left. + \pi\delta(\omega+\nu)\right], \end{aligned} \qquad (12\text{-}122)$$

于是 $a(\nu)$ 的实部是

$$a_R(\nu) = \frac{\pi C^2}{2\omega}\delta(\omega+\nu). \tag{12-123}$$

对于正 ν,它是零. 正如所期望的那样,有一个式(12-114)所描述的“冷环境”.

如果许多不同频率的独立振子都起作用，那么根据规则 4，它们的 $a_R(\nu)$ 函数相加,于是任何冷系统(在高斯近似下)等价于连续基态振子集合. 其理由是，任何负 ν 的函数 $a_R(\nu)$ 可以由形式为(12-123)的 δ 函数构成.

另一个有意思的例子是，有限温度时环境与振子的相互作用. 如果温度是 T,初态是 n，相对几率是 $\exp(-E_n/k_T)$. 在此情况下,绝对几率为

$$W_n = e^{-n\hbar\omega/kT}(1-e^{-\hbar\omega/kT}). \tag{12-124}$$

如果初态是 n，则影响泛函应该是

$$F_n = \sum_m G_{mn}G'^*_{mn} \tag{12-125}$$

而不是(12-119)形式. 应用规则 3,将这些项分别乘以其相应的几率 ω_n 再相加,最后 F 为

$$F = \sum_{mn} G_{mn}G'^*_{mn}e^{-n\hbar\omega/kT}(1-e^{-\hbar\omega/kT}). \tag{12-126}$$

直接由式(8-145)得到这个和是困难的,不过,它是

$$F = G_{00}G'_{00}e^{\beta^*\beta'}\exp\left[-\frac{(\beta-\beta')(\beta^*-\beta'^*)}{e^{\hbar\omega/kT}-1}\right] \tag{12-127}$$

代替式(12-123)，由此得到的 $a_R(\nu)$ 是

$$a_R(\nu) = \frac{\pi C^2}{2\omega}\left[\frac{e^{\hbar\omega/kT}}{e^{\hbar\omega/kT}-1}\delta(\omega+\nu) + \frac{1}{e^{\hbar\omega/kT}-1}\delta(\omega-\nu)\right], \tag{12-128}$$

许多振子的这种表达式的和就构成了环境. 现在向高能级或向低能级($\omega<0$)跃迁都是可能的.

注意，若 $\nu>0$，则第一个 δ 函数等于零，然而若 $\nu<0$，则第二个 δ 函数等于零，于是的确有，

$$a_R(-|\nu|)=\exp\left(\frac{\hbar|\nu|}{kT}\right)a_R(|\nu|). \qquad (12\text{-}129)$$

这个确定的关系意味着，在微扰论中，当 $E_n>E_m$ 时，有［应用式(12-110)］

$$\frac{\text{每秒向上跃迁的几率}\ (m\to n)}{\text{每秒向下跃迁的几率}\ (n\to m)}=e^{-(E_n-E_m)/kT}. \qquad (12\text{-}130)$$

这样，如果系统 q 以相对几率 $\exp(-E_n/k_T)$ 占据 n 态，那么，对于由环境弱扰动造成的向上跃迁和向下跃迁的净差数将为零，从而此系统将处于统计平衡状态．这正是我们根据统计平衡定律所期望的．在温度为 T 时能产生二次型影响泛函的任何环境都具有式(12-129)的性质．

若 q 系统是一个原子，而环境是温度为 T 的电磁场，它们相互作用，则 $a_R(\nu)$ 由类似式(12-128)的表达式对场的各种频率 (ω) 的所有模积分给出． 可以把它分成冷环境(12-123)加上噪声外势：

$$a_R(\nu)=\frac{\pi C^2}{2\omega}\delta(\omega+\nu)+\frac{1}{e^{\hbar\omega/kT}-1}\frac{\pi C^2}{2\omega}\cdot[\delta(\omega+\nu)+\delta(\omega-\nu)]. \qquad (12\text{-}131)$$

第一项只产生向低能级的跃迁，称为自发发射．第二项产生向上跃迁和向下跃迁的几率相同，称为受激发射或受激吸收．我们说，此跃迁是外势噪声激发的，在频率 ν 处，噪声的均方强度随温度按 $1/[\exp(\hbar\nu/kT)-1]$ 变化．这正是爱因斯坦第一次讨论黑体辐射定律的公式．正如我们在这里所看到的，在温度 T 时能给出二次型影响泛函的任何环境(我们说这是一个线性响应的环境)，都可以用同样方式处理．许多人已经把爱因斯坦的论述推广到其他系统，例如，一个温度为 T 的

电阻内的电压起伏噪声. 第一项度量以某种单向方式由系统 q 取走能量的速率. 它度量环境引起的耗散量(例如，金属的电阻或电磁场的辐射阻抗). 于是我们可以说，在温度 T，事物的性质好象除了这个耗散之外，还有一个由环境产生的噪声信号，它在每个频率处的平均平方正比于此频率的耗散 $[\exp(\hbar\nu/kT)-1]^{-1}$. 此即称为**耗散起伏理论**.

我们不可能在这儿进一步探求这一课题[1].

12-10 结论

显然，在路径积分对几率理论的这些应用中，如果被积函数是高斯型的，那么我们就可以大量地应用这个技术. 但是，这些问题正好都是一些用其他方法也可以解决的问题，不一定要用路径积分. 人们可以有理由怀疑路径积分有无实际用途. 对此我们只能够说，如果问题不是高斯型的，则至少可以用路径积分研究它并将其公式化，而且我们可以期望，某一天在改善了分析技术以后，用路径积分可以做更多的事情. 用路径积分可以得到结果，而用更传统的简单方法不能得到的唯一例子是第十一章中讨论的变分原理. 我们希望，这些方法的进一步研究会得到更多这类结果.

然而，现在值得指出的是，路径积分方法使一个问题的各种表述方式之间可以迅速地相互转换，并且常常清楚而迅速地得到关于某个关系式的提示，而用更通常的方式推导它会要慢一些.

至于对量子力学的应用，由于一种严重的欠缺，路径积

1) 这个影响泛函的问题在下述文献中详细地讨论了： R. P. Feynman 和 F. L. Vernon, *Jr. Ann. Phys*. (N. Y.), Vol. 24, p. 118,1963, 以及 W. H Wells, *Ann. Phys*. (N. Y.), Vol. 12, p.1, 1961. 关于对极子迁移计算的应用参看：R. P. Feyman, R. W. Hellwarth, C. K. Iddings 和 P. M. Platzmann, *Phys. Rev*., Vol. 127, p. 1004, 1962.

分处境最惨．它们不容许用简单易懂的方式讨论自旋算符及其他类似算符．路径积分的最大用途是处理那些只有坐标及其共轭动量就足够了的系统．然而，自旋是真实量子力学系统的一个简单而必不可少的组成部分．对半整数自旋的电子找不到一个简单好用的表示，这是一个重大的局限．如果把几率幅和其他一些量看成为四元量，而不是通常的复量，那么路径积分也可处理自旋问题．但是缺少这些量之间的对易关系仍是一个严重的麻烦．

不过，路径积分的许多结果和公式可以用另一数学系统［一种有序（order）算符计算］[1]来重新表示．用这种形式可以找到与前面章节类似的结果，但是包含不对易变量的更普遍表达式(仅仅不知道第十一章特定问题如何推广)．例如，这一章所讨论的影响泛函必然会使读者感到惊奇，即环境不与坐标 q 耦合而与不对易的算子如自旋耦合是一个重要而有意义的推广．这种事不可能用路径积分表述方式方便地表示出来，却可以很容易地用紧密相关的算符计算法表示．

努力扩展路径积分方法，以便越过它目前的局限，仍旧是值得探索的，因为尽管有其局限性，这个技术仍有极大价值，即它帮助人们从直观上就能把物理理解与数学分析联系起来．

1) R. P. Feynman, An Operator Calculus Haring Application in Quantum Electrodynamics, *Phys., Rev.*, Vol. 84, p. 108. 1951.

附录　一些有用的定积分

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{ax^2+bx}dx = \sqrt{\frac{\pi}{-a}}\, e^{-\frac{b^2}{4a}}$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{a(x_1-x)^2+b(x_2-x)^2}dx = \sqrt{\frac{-\pi}{a+b}}$$

$$\cdot \exp\left[\frac{ab}{a+b}(x_1-x_2)^2\right]$$

$$\int_{0}^{\infty} \exp\left(-\frac{a}{x^2}-bx^2\right)dx = \sqrt{\frac{\pi}{4b}}\exp\left(-2\sqrt{ab}\right)$$

$$\int_{0}^{T} \exp\left(-\frac{a}{T-\tau}-\frac{b}{\tau}\right)\frac{d\tau}{\sqrt{(T-\tau)\tau^3}}$$

$$= \exp\frac{[-(\sqrt{a}+\sqrt{b})^2/T)}{\sqrt{bT/\pi}}$$

$$\int_{0}^{T} \exp\left(-\frac{a}{T-\tau}-\frac{b}{\tau}\right)\frac{d\tau}{[\sqrt{(T-\tau)\tau}]^3}$$

$$= \sqrt{\frac{\pi}{T^3}}\frac{\sqrt{a}+\sqrt{b}}{\sqrt{ab}} - \exp\left[-\frac{1}{T}(\sqrt{a}+\sqrt{b})^2\right]$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-ax^2}dx = \sqrt{\frac{\pi}{a}}$$

$$\int_{0}^{\frac{\pi}{2}} \exp(-q\sin x)\sin 2x\,dx = \frac{2}{q^2}[(q-1)e^q+1]$$

$$\left.\begin{aligned}\int_0^{\pi}\exp(p\cos x)\sin(p\sin x)\sin ax\,dx\\ \int_0^{\pi}\exp(p\cos x)\cos(p\sin x)\cos ax\,dx\end{aligned}\right\}=\frac{\pi p^a}{2a!}$$

$$\int_0^{\infty}\exp(-\lambda x^m)\,x^k dx=\frac{1}{m}\lambda^{\frac{-(k+1)}{m}}\Gamma\left(\frac{k+1}{m}\right)$$